

DER FLUOR-HAUSHALT ANTARKTISCHER MEERESSEDIMENTE IN BEZIEHUNG ZU IHREN
PETROGRAPHISCHEN EIGENSCHAFTEN (BRANSFIELD-STRASSE UND NORDWESTLICHE
WEDDELL-SEE)

vorgelegt von

DIETMAR MATTHIES

München 1986

DER FLUOR-HAUSHALT ANTARKTISCHER MEERESSEDIMENTE IN BEZIEHUNG ZU IHREN
PETROGRAPHISCHEN EIGENSCHAFTEN (BRANSFIELD-STRASSE UND NORDWESTLICHE
WEDDELL-SEE)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
DIETMAR MATTHIES

München 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Troll
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Miller

Tag der Abgabe : 26.5.1986

Tag der Prüfung: 23.7.1986

für G., die nie gezweifelt hat

für H., der bis zum Schluß skeptisch war

für S., die alles bis zum Ende geduldig ertragen hat

für H., die das alles nicht interessiert hat

Danksagung

Prof. G. Troll gab die Anregung für die vorliegende Dissertation. Für seine fachliche Beratung und steten persönlichen Einsatz hat er entscheidend mit zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Hierfür möchte ich mich aufs allerherzlichste bedanken.

Prof. K. Weber-Diefenbach gebührt mein herzlichster Dank für die Durchführung der RFA-Analysen.

Dr. P. Horn war bei kniffligen Problemen stets zur Stelle und stand mit gutem Rat und aktiver Hilfe zur Seite. Allerbesten Dank.

Für die zur Verfügung gestellten Einrichtungen und Geräte bedanke ich mich herzlich bei Prof. Huckenholz.

Nicht zuletzt gebührt auch T. Dorfner für meine Unterstützung im Labor und meinen Kommilitonen für ihre stete Diskussionsbereitschaft mein Dank.

Dr. J. Mederer, Hannover, danke ich für die teilweise Erstellung und Auswertung von Röntgendiffraktogrammen.

Frau Meier verhalf meiner Arbeit zu einem guten Deutsch und brachte das Manuskript in seine jetzige Form. Fa. Bach stellte bereitwillig die hierfür benötigten Geräte zur Verfügung. Vielen Dank.

Für die finanzielle Unterstützung der DFG möchte ich mich vielfach bedanken.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals systematisch die Fluor-Verteilung in antarktischen Meeressedimenten der geographischen Großräume Bransfield-Straße und Weddell-See an 37 Probestationen untersucht. Der Einfluß der granulometrischen und petrographischen Sedimentzusammensetzung auf die Gesamtfluor-Gehalte konnte qualitativ und quantitativ erfaßt werden.

Zur Bestimmung des Elementes Fluor wurde das Verfahren des pyrohydrolytischen Aufschlusses mit anschließender potentiometrischer Messung angewandt. Um amorphe Kieselsäurephasen von kristallinen zu trennen, wurde ein chemisches Verfahren mit NaOH-Lösung eingesetzt. Die Korngrößentrennung geschah mit dem ATTERBERG-Verfahren.

Im Untersuchungsgebiet liegen Silte mit wechselnden Ton- und Feinsandgehalten vor. Der Feinkornanteil nimmt mit steigender Wassertiefe zu. Die Gesamtfluor-Konzentrationen bewegen sich zwischen 243 und 800 ppm F ($\bar{x}$ = 423 ppm). In Abhängigkeit von ihren prozentualen Gewichtsanteilen tragen die Ton- und Feinsiltfraktionen mit 60 bis 87 % zur Gesamtfluor-Konzentration bei. Die Tonfraktion besteht aus einer kristallinen Komponente (Tonminerale, detritischer Quarz und Feldspat) und einer amorphen (biogener Opal und vulkanische Gläser). Die kristalline Komponente hat in der Bransfield-Straße eine Fluor-Konzentration zwischen 551 und 557 ppm, in der Weddell-See zwischen 724 und 825 ppm. Da Illit Hauptfluorträger, und neben Kaolinit, Hauptgemengteil ist, gehen Unterschiede im Fluor-Gehalt der kristallinen Komponente auf wechselnde Anteile an Illit zurück. Die vulkanischen Gläser besitzen zwischen 1688 und 3758 ppm Fluor. Aufgrund ihres geringen Gewichtsanteils an der Tonfraktion (1-3 Gew.-%) spielen sie für die Fluor-Bilanz eine untergeordnete Rolle. Der biogene Opal (im wesentlichen Diatomeenskelette) hat einen Fluor-Gehalt von 15 ppm. Sein Gewichtsanteil an der Tonfraktion schwankt zwischen 3 und 77 Gew.-%. Der Fluor-Gehalt der Tonfraktion einer Probe nimmt mit steigendem Anteil an biogener Kieselsäure kontinuierlich ab, und somit auch ihre Gesamtfluor-Konzentration.

Die Gesamtfluor-Konzentration der Proben wird durch den Gewichtsanteil der Ton- und Feinsiltfraktion an der Gesamtprobe, den Illit-Gehalt dieser Fraktionen und den biogenen Kieselsäureanteil bestimmt.

Die gemessenen Gesamtfluor-Konzentrationen setzen sich aus 50 % im Gitter fixiertem und 50 % an den Mineraloberflächen angelagertem Fluor zusammen. Bei einer Korngröße von ca. 4 bis 6 μm beträgt das Verhältnis von eingebautem zu angelagertem Fluor 1 : 1. Zu kleineren Korngrößen hin überwiegt der adsorbierte Anteil (in der Tonfraktion beträgt es 1 : 2,3), zu größeren Korngrößen hin der eingebaute.

INHALTSVERZEICHNIS

1. <u>EINLEITUNG</u>	1
1.1 VORWORT	1
1.2 ZIEL DER ARBEIT	3
1.3 AUFBAU DER ARBEIT	3
2. <u>PROBENAHEME, GEOGRAPHIE UND OZEANOGRAPHIE</u>	5
2.1 LOGISTIK	5
2.1.1 Planung und Leitung der Expeditionsfahrten	5
2.1.2 Probenahmegeräte und Probenahme	6
2.2 PROBESTATIONEN	9
2.2.1 Geographische Position des Arbeitsgebietes und der Stationen	9
2.2.2 Ozeanographie des Untersuchungsgebietes	12
3. <u>ANALYTISCHE VERFAHREN</u>	18
3.1 GRANULOMETRIE	18
3.1.1 Siebung	18
3.1.2' Korngrößentrennung nach ATTERBERG	18
3.1.2.1 Allgemeine Grundlagen	18
3.1.2.2 Methodik	20
3.1.2.3 Fehlerbetrachtung	21
3.2 GEOCHEMIE	23
3.2.1 Analytisches Bestimmungsverfahren für Fluor	23
3.2.1.1 Einführung	23
3.2.1.2 Methodik	24
3.2.1.3 Fehlerbetrachtung	26
3.2.2 Analytisches Bestimmungsverfahren für Bor	29
3.2.2.1 Einführung	29
3.2.2.2 Methodik	30
3.2.3 EDRFA-Messungen	31
3.2.3.1 Probenaufbereitung	31
3.2.3.2 Haupt-, Neben- und Spurenelement-Messungen	33

3.3	CHEMISCHES TRENNUNGSVERFAHREN VON PHASEN KRISTALLINER UND AMORPHER KIESELSÄURE	33
3.3.1	Einführung	33
3.3.2	Methodik	34
3.3.3	Fehlerbetrachtung	35
4.	<u>ERGEBNISSE</u>	38
4.1	GRANULOMETRIE	38
4.1.1	Oberflächensedimente	38
4.1.2	Kernproben	45
4.2	FLUOR-GEOCHEMIE	47
4.2.1	Laterale Fluorverteilung in den Oberflächensedimenten	47
4.2.2	Fluorverteilung in den Korngrößenfraktionen der Oberflächensedimente	47
4.2.3	Petrographische Bestandteile der Tonfraktion und ihre Gehalte	61
4.2.3.1	Fluor-Gehalte in der kristallinen Komponente	61
4.2.3.2	Fluor-Gehalte in der amorphen Komponente	64
4.2.4	Vertikale Fluor-Verteilung	68
4.2.4.1	Vertikale Fluor-Verteilung im Sediment und seinem Porenwasser	68
4.2.4.2	Vertikale Fluor-Verteilung im Schwerelot 1021-1 und ihre paläoklimatische Deutung	71
4.3	VERTIKALE BOR-VERTEILUNG im KASTENLOT 278	73
4.4	GEWICHTSANTEIL DER AMORPHEN KOMONENTE AN DEN KORNGRÖßENFRAKTIONEN	75
4.4.1	Amorphe Komponente in der Tonfraktion	75
4.4.2	Korngrößenabhängige Verteilung amorpher Kieselsäure	78
4.5	GESAMTGEOCHEMIE DER SEDIMENTE	81
4.6	MINERALOGIE DER TONFRAKTION	86

5	<u>DISKUSSION</u>	90
5.1	METHODEN DER PROBENAHME	90
5.2	METHODEN DER ANALYTIK	91
5.3	GEOCHEMISCHE VERÄNDERUNGEN DURCH DAS ATTERBERG-VERFAHREN	91
5.4	FLUOR-GEHALTE UND IHR BEZUG ZU SEDIMENT- PETROGRAPHISCHEN EIGENSCHAFTEN	92
6	<u>FOLGERUNGEN</u>	103
7	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	106
8	<u>ANHANG</u>	

1 EINLEITUNG

1.1 VORWORT

Die deutsche Antarktisforschung kann auf eine traditions- und erfolgreiche Vergangenheit zurückblicken. Bereits 1874-76 und 1898/99 fanden die ersten Expeditionen in die subantarktischen Gewässer unter der Leitung der Kapitäne von Reibnitz mit der "Arkona" und von Schleinitz mit der "Gazelle" statt. Es folgte in den Jahren 1901-1903 die Fahrt der "Gauß" unter der Leitung von Erich von Drygalski zum neuentdeckten Kaiser-Wilhelm-II-Land und 1911 die Expedition von Wilhelm Filchner zu dem, nach ihm benannten Schelfeis in der Weddell-See. Kapitän Ritscher von der "Schwabenland" untersuchte 1938/39 intensiv das Gebiet Neuschwabenland. Weitere geplante Aktivitäten in der Antarktis wurden durch den Ausbruch des 2. Weltkrieges unterbrochen. Es dauerte dann über 35 Jahre, bis 1975 die meeresbiologisch orientierten Fachrichtungen die Forschungen im südpolaren Meeresraum wieder aufnahmen. 1979 führte die erste landorientierte Erkundung unter dem Namen GANOVEX-I im Nord-Viktoria-Land geowissenschaftliche Untersuchungen durch. Auf Initiative der Bundesregierung wurde die Antarktis-Forschung intensiviert und sowohl durch die Schaffung der logistischen Voraussetzungen (FS "Polarstern", Stationen "Georg-von-Neumayer" und "Filchner") als 1981 auch durch die Einrichtung eines Schwerpunktprogrammes "Antarktisforschung" von Seiten der DFG gefördert. 1980/81 beteiligten sich deutsche Wissenschaftler an dem internationalen BIOMASS-Experiment (Biological Investigations of Antarctic Marine Systems and Stocks) dem 1983/84 SIBEX (Second International BIOMASS Experiments) folgte (AIS 1986, Hempel 1986).

Die Entdeckung von SOEVIK & BRAEKKAN (1979), daß der antarktische Krill (Euphausia superba) einen Fluor-Gehalt von 2000 ppm (Ganztier, Trockengewicht) aufweist, gab Anlaß, die Bedeutung des Elementes Fluor im antarktischen Ökosystem zu untersuchen. Ausgangspunkt war dabei eine grobe Abschätzung der, im Krill gebundenen Menge von 0,4 - 1 Mio. t Fluor. Diese biologische Akkumulation des Fluors warf eine Reihe von Fragen auf. Es galt zum einen, die nahrungsphysiologischen Vorgänge in den Krillkonsumenten wie Säugetiere und Vögel zu klären, war doch die

toxische Wirkung dieses Elementes auf eine Vielzahl von Lebewesen bereits bekannt; zum anderen gab es keine Kenntnisse über die Akkumulationsmechanismen beim Krill selbst. Die Wechselbeziehungen Biosphäre-Hydrosphäre, Hydrosphäre-Lithosphäre und Biosphäre-Lithosphäre mußten zur Klärung des Fluor-Kreislaufs geprüft werden.

Basierend auf der Annahme, daß der antarktische Krill sein Fluorid aus der ihn umgebenden Wassersäule bezieht, lag der Schluß nahe, daß zumindest während der Häutungsstadien (dabei verliert der Krill sein Exoskelett mit Fluor-Gehalten > 3000 ppm, d.h. zum Aufbau des neuen Panzers müssen erhebliche Mengen an Fluor aus dem Meerwasser aufgenommen werden) ein deutliches Absinken der Fluor-Konzentration im Meerwasser zu verzeichnen ist. In diesem Zusammenhang sollte der Einfluß der Sedimente auf den ökologischen Kreislauf und damit die Bilanz im Fluor-Haushalt des antarktischen Meeres geklärt werden. Hierbei standen zwei Überlegungen im Vordergrund:

- Kommt es zur Sedimentation dieser Krillpanzer und damit auf längere Sicht zu einem ständigen Entzug des Fluors aus dem System in das Sediment?
- Stellt das Sediment ein Fluordepot dar, das permanent durch Abgabe des Fluorids ein mögliches Defizit in der Wassersäule ausgleicht?

Hier lag der Ansatzpunkt zur vorliegenden Arbeit. Aufgrund der bis daher nur spärlichen und unvollständigen Fluor-Untersuchungen an marinen, speziell antarktischen Sedimenten war es notwendig, generelle Kenntnisse über die Geochemie des Fluors in Abhängigkeit von der Petrographie der Sedimente zu erlangen. Sie stellen die unbedingte Voraussetzung für die Beantwortung dieser Fragen dar.

Die hier in Kürze skizzierten Probleme sind von ADELUNG (1983) ausführlich beschrieben worden. Hier findet der interessierte Leser auch Literaturhinweise zu dem gesamten Fragenkomplex.

1.2 ZIEL DER ARBEIT

Ausgehend von einer flächendeckenden Beprobung der marinen Sedimente im atlantischen Sektor der Antarktis, ist es Ziel dieser geochemischen und sedimentpetrographischen Arbeit, Aussagen über folgende Problemstellungen zu gewinnen.

- 1) Erstmalig sollen systematische Untersuchungen Auskunft über die Fluor-Gehalte in subantarktischen Meeressedimenten geben.
- 2) Unter Berücksichtigung sedimentpetrographischer Parameter (z.B. Korngrößenverteilung etc.) soll der Fluor-Haushalt bzw. die Fluor-Verteilung in den Sedimenten geklärt werden.
- 3) Es gilt, die petrographischen Merkmale herauszuarbeiten, welche die Fluor-Konzentrationen in einer Probe steuern.
- 4) Es soll geprüft werden, ob und inwieweit das Element Fluor einen Beitrag zur Unterscheidung von Sedimenttypen liefern kann.
- 5) Unter Berücksichtigung aller geochemischen und sedimentpetrographischen Faktoren soll untersucht werden, ob die in Kap. 1.1 angesprochenen Fragen (Fluor-Eintrag ins Sediment durch Krillpanzer und/oder Fluorid-Abgabe an die Hydrosphäre) beantwortet werden können.

1.3 AUFBAU DER ARBEIT

In Kapitel 2 wird versucht, dem Leser neben den logistischen Einzelheiten der Probenahme etc. einen Überblick und ein leicht verständliches Bild der geographischen und hydrographischen Gegebenheiten im Untersuchungsgebiet und seiner Umgebung zu vermitteln. Es wird darauf hingewiesen, daß die Darstellung der Hydrographie aus ozeanographischer Sicht sicherlich unvollständig ist und nicht exakt den wahren Verhältnissen entspricht. Den Ansprüchen der Sedimentologie jedoch dürfte diese schematische Darstellung genügen.

Kapitel 3 enthält die analytischen Verfahren, mit deren Hilfe das präsentierte Datenmaterial gewonnen wurde. Thematisch zugeordnet finden sich hier auch die theoretischen Grundlagen sowie die Fehlerbetrachtungen zu den jeweiligen Methoden.

Die Darstellung der Ergebnisse findet in Kapitel 4 statt. Es enthält die ersten Interpretationen und Diskussionen zu den jeweiligen Einzelergebnissen. Eine Stellungnahme zur Methodik und Problematik der statistischen Verfahren befindet sich in Kapitel 4.5.

Die zusammenfassende Diskussion und Interpretation ist dem Kapitel 5 vorbehalten. Kapitel 6 faßt in kurzen Sätzen die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

2. PROBENAHEME, GEOGRAPHIE UND OZEANOGRAPHIE

2.1 LOGISTIK

2.1.1 Planung und Leitung der Expeditionsfahrten

Die untersuchten marinen Sedimentproben aus der Antarktis sind während dreier Expeditionsfahrten der Forschungsschiffe "METEOR" (Fahrtnr. 56/3 - ANT II 1981, siehe "Berichte zur Antarktisforschung", 15, 1983, im folgenden BzA genannt) und "POLARSTERN" (ANT I, 1982, siehe BzA, 14, 1985 und ANT II/3, 1983, siehe BzA, 18, 1984) gewonnen worden:

- Dr. P.J. Müller, Kiel (heute Universität Bremen) war für die Planung und Auswahl der Probestationen sowie der Probenahme vor Ort während der Fahrt ANT II 56/3, 1981, verantwortlich. Die Expedition fand im Rahmen des Großforschungsprojektes "FIBEX" statt.
- 1982 leitete Prof. Dr. D. Fütterer, Alfred-Wegener Institut für Polarforschung, Bremerhaven, den Fahrtabschnitt ANT I mit dem Forschungseisbrecher "POLARSTERN". Planung der Fahrtroute und Stationen sowie der Probenahme fanden unter seiner Leitung statt.

Die Forschungsgruppe von Prof. Dr. G. Troll, München, unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, konstituierte sich im Dezember 1982 und konnte daher weder auf die geographische Lage der Stationen noch auf die Art der Probenahme oder die Menge des beprobten Materials Einfluß nehmen.

- Während der Fahrt ANT II/3 1983 war Troll persönlich an Bord der FS "POLARSTERN". Daher war eine selektive Probenahme hinsichtlich der Problemstellung: "Fluor-Verteilung in antarktischen Meeressedimenten" möglich. Die Planung und Auswahl der Stationen erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe von Prof. Dr. E. Suess (Oregon State University) und Prof. Dr. D. Fütterer.

2.1.2 Probenahmegeräte und Probenahme

Entsprechend der verschiedenartigen Zielsetzungen dieser Arbeit mußten, soweit möglich, die gewonnenen Sedimentproben folgende Bedingungen erfüllen:

1. Oberflächensediment (bis ca. 50 cm Tiefe) in ausreichender Menge ($> 0,5$ kg) für sedimentpetrographische Untersuchungen. Speziell die Geochemie der Feinsandfraktion ($\emptyset > 63 \mu\text{m}$) erfordert bei siltigen Tonen eine größere Menge Ausgangssubstanz, um genügend Feinsand für die Analytik zu gewinnen.
2. weitgehend ungestörtes Oberflächensediment zur Auflösung kleinmaßstäblicher Variationen in Bezug auf die petrographische und geochemische Zusammensetzung der Sedimentabfolgen.
3. ungestörte Sedimentkerne von möglichst großer Länge (bis 12 m) zur Klärung langzeitlicher Sedimentationswechsel und den damit verbundenen diagenetischen Veränderungen entlang eines Tiefenprofils.

Hierfür standen folgende Geräte zur Verfügung:

Kastengreifer (KG)/Großkastengreifer (GKG): Abbildung 2.1 zeigt einen schematisierten Längsschnitt durch einen GKG. Es handelt sich um ein ca. 150 cm hohes, an der Basis ca. 150 cm breites Alurohrgestell, das die Konstruktion des KG/GKG aufnimmt. Der KG/GKG selber ist i.w. aus vier Bauelementen aufgebaut. Am oberen Ende des Schaftes sitzt der Auslöse- und Schließmechanismus. Die Auslösevorrichtung gibt den KG/GKG nach dem Aufsetzen des Gestells auf dem Meeresboden frei, der dann, vom Eigengewicht getrieben, in das Sediment eindringt. Wird der KG/GKG anschließend gehoben, schließt eine Schaufel den Kasten von unten ab. In dem ca. 100-120 cm langen Schaft befinden sich Bleigewichte. Sie ermöglichen das Eindringen des KG/GKG in den Meeresboden. Daran schließt sich die Aufhängung des Kastens an. Der an beiden Enden offene Kasten hat einen quadratischen Querschnitt mit einer Kantenlänge von 30/50 cm und einer

Tiefe von 60 cm. Es können in einem Arbeitsgang 0,054/0,15 m³ Sediment an Bord geholt werden.

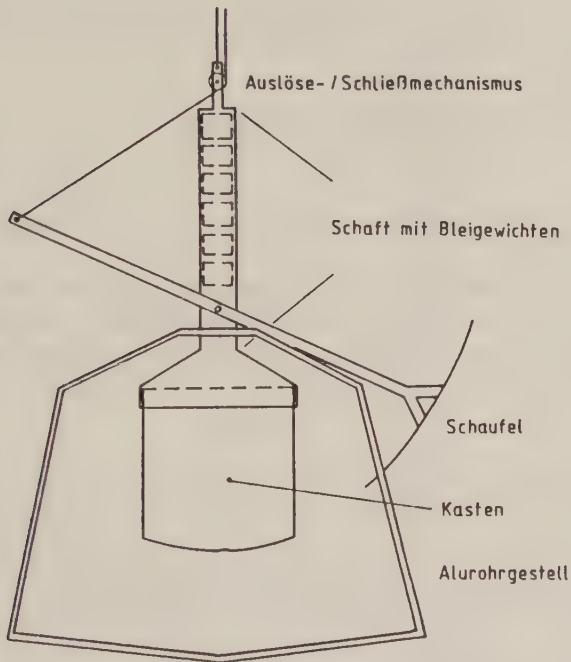


Abb. 2.1: Schematisierter Längsschnitt durch einen Großkastengreifer (GKG).

Probenahme: In den zentralen Bereich des Kastens werden zwei PVC-Rohre ($\varnothing$ 13 cm, Länge max. 70 cm) gestoßen und anschließend wasserdicht verschlossen. Diese Kerne dienen einerseits der Archivierung, andererseits der detaillierten Beprobung und Bearbeitung im Labor. Mit Handschaufeln und Löffeln werden sog. "Beutelp Proben" (PVC-Tüten) genommen. Dabei werden durchschnittlich 5-10 cm dicke Sedimentschichten abgetragen, wobei der ursprüngliche Schichtenverband zerstört wird.

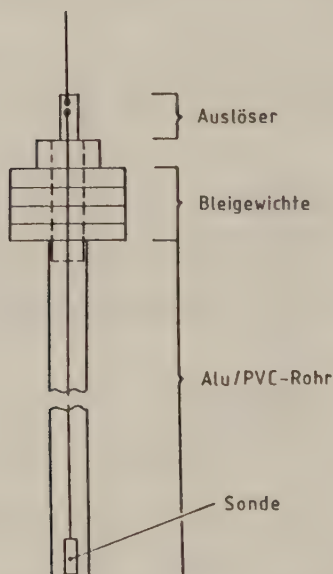


Abb. 2.2: Schematisierter Längsschnitt durch ein Schwerelot (SL).

Schwerelot (SL)/Kastenlot (KAL): Zur Gewinnung längerer ungestörter Sedimentkerne wird das SL/KAL eingesetzt. An einem Satz von Bleigewichten wird beim SL ein Rohr aus Aluminium oder PVC angebracht (s. Abb. 2.2). Dieses Rohr ist aus zwei oder drei Teilstücken à 6 m Länge ($\varnothing$ 13 cm) zusammengesetzt, so daß eine Gesamtlänge von 12 bzw. 18 m erreicht wird. Eine mechanische Auslösevorrichtung klinkt das SL/KAL ca. 3-5 m über dem Meeresboden aus. Es dringt dann aus freiem Fall in das Sediment ein. Ein Verschlußmechanismus existiert nicht. Bei einem KAL ist das Rohr durch einen ebenso langen quadratischen Kasten (Seitenlänge 30 cm) ersetzt.

Probenahme: Die Kerne werden z.T. bereits an Bord "geschlachtet". Zuerst wird das Rohr in 1-1,5 m lange Teilstücke zersägt und dann entlang der Längsachse halbiert. Eine Kernhälfte wird archiviert, die andere megasko-

pisch beschrieben, photographiert und anschließend mit Löffel und Spachtel beprobt.

Alle Proben wurden in PVC oder PVC-ähnlichen Probehältern oder Beuteln transportiert und aufbewahrt. Transport und Aufbewahrung fanden ungekühlt statt.

2.2 PROBESTATIONEN

2.2.1 Geographische Position des Arbeitsgebietes und der Stationen

Das Untersuchungsgebiet der vorliegenden Arbeit befindet sich im atlantischen Sektor des südpolaren Meeres. Seine Ausdehnung von ca. 60° bis 64° südlicher Breite und 44° bis 62° westlicher Länge umfaßt ein Areal von ungefähr 1,2 Mio km² (s. Abb. 2.3). Es liegt nördlich des Polarkreises.

Geographisch kann der Untersuchungsbereich in zwei großräumige Teilgebiete untergliedert werden. Im Westen findet sich die, von den Landmassen der antarktischen Halbinsel (AAH) im Süden und den South Shetland-Inseln (SSI) im Norden begrenzte Bransfield-Straße (BS). Sie ist annähernd 1000 km lang und 100 bis 150 km breit. Mehrere langgestreckte Beckenstrukturen gliedern ihren Meeresboden im Nordosten auf. An ihrem östlichen Ausgang schließt sich der zweite Teilbereich an. Hier folgt das Powell-Becken (PB), eine nach Südosten zur Weddell-See Tiefebene hin offene Struktur, die bis auf einen schmalen submarinen Rücken im Norden den andinen Faltungsgürtel durchtrennt. Dieser überwiegend marin geprägte Teilbereich wird im Osten durch die nordwestliche Weddell-See (WS), im Nordosten durch das South Orkney-Inselplateau (SO) und im Norden durch den submarinen orogenen Rücken begrenzt.

Annähernd gleichmäßig sind die insgesamt 37 zur Verfügung stehenden Probestationen über die oben genannten geographisch marinen Großstrukturen verteilt (s. Abb. 2.3., s. Anhang: Tab. A1).

Die Bransfield-Straße ist durch 16 Probestationen repräsentiert. Sie sind in der Tabelle A1 (s. Anhang) mit einem "BS" gekennzeichnet. 6 Stationen mit durchschnittlich 1976 m Wassertiefe stammen aus den Beckenstrukturen. Die restlichen 10 Proben aus durchschnittlich 462 m Wassertiefe verteilen sich auf die Flachwasserbereiche dieser Straße. Aus dem PB liegen 6 Proben vor, wobei 4 davon aus einer durchschnittlichen Wassertiefe von 2622 m im Bereich des Kontinentalhanges und 2, aus durchschnittlich 3233 m, im zentralen Beckenbereich gewonnen wurden (s. Anhang: Tab. A1, "PB"). Ein Profil, von S0 ausgehend und in der WS-Tiefebene endend, wurde in nördlicher Richtung beprobt. Die 3 Stationen des S0-Plateaus liegen in einer mittleren Wassertiefe von 812 m (s. Anhang: Tab. A1, "S0"). Weitere 7 Stationen decken den Bereich der nordwestlichen WS ab. Sie stammen aus durchschnittlich 3764 m Tiefe (s. Anhang: Tab. A1, "WS"). 2 Stationen vom submarinen Rücken nördlich des PB können keinem der bisher genannten geographischen Großräume zugeordnet werden. Sie sind daher im Anhang (s. Tab. A1) nicht gekennzeichnet. Nördlich der SSI liegen 2 Stationen am Kontinentalabhang in den South Shetland-Graben (s. Anhang: Tab. A1, "DS"). Entsprechend ihrer exponierten Lage und einigen Sedimentkernbeschreibungen aus ihrer unmittelbaren Umgebung (mündl. Mitt. Prof. Dr. D. Meischner, Göttingen) handelt es sich um sekundär mehrfach umgelagertes Material. Analytische Befunde von diesen Proben werden im folgenden der Vollständigkeit halber aufgelistet, eine Interpretation dieser Daten wird aus oben genannten Gründen nicht durchgeführt. Um einen überregionalen Bezug zu den vorliegenden Proben herstellen zu können, wurden 3 Stationen vor Kapp Norvegia (KN, 67°-71° südl. Breite und 13°-41° westlicher Länge, s. Anhang: Tab. A1, "KN") untersucht. Das Probenprofil, auf dem diese Stationen liegen, reicht vom Kontinentalhang des ostantarktischen Schildes bis zur zentralen WS-Tiefseebene (Grobe 1986). Es liegt innerhalb des Polarkreises. Station 180 (s. Anhang: Tab. A1) liegt östlich von S0. Sie dient, wie die Proben von KN, Vergleichszwecken. Submarine Schwellen westlich und östlich S0 grenzen diesen Meeresbereich deutlich vom Untersuchungsgebiet ab.

Bis heute fehlen detaillierte Kenntnisse der Meeresbodenmorphologie. Die zur Verfügung stehenden internationalen topographischen Karten geben nur ein äußerst ungenaues Bild der Meeresbodengestalt wieder. Echolot- und

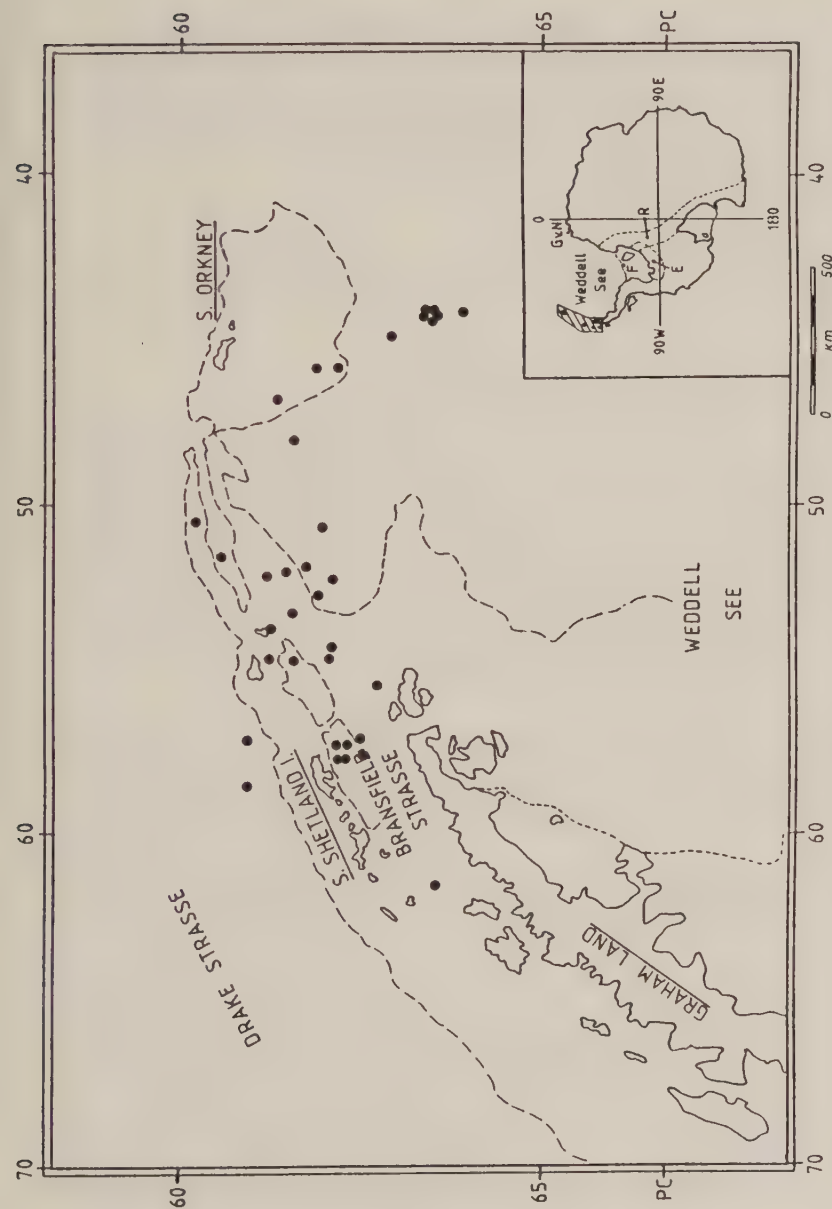


Abb. 2.3 : Geographische Lage des Untersuchungsgebietes und der Probenstationen (volle Kreise).

(---) = Verlauf der Schelfkante, (---) = Verlauf der -1000 m Isohypse in der Bransfield-Straße bzw. -2000 m Isohypse, G. v. N. = Georg von Neumayer Station, F = Filchner Sommerstation, R = Ross Orogen, E = Ellsworth Orogen,  = Untersuchungsgebiet, PC = Polarkreis. Das Untersuchungsgebiet ist ca. 1,2 Mio. km² groß. In ihm liegen 37 Probenstationen.

Seismik-Profile haben z.B. gezeigt, daß die WS-Proben durch kleine Becken und Schwellen senkrecht zum Profilverlauf voneinander getrennt sind, d.h. sekundäre Materialverfrachtungen parallel dem Profil sind nicht möglich. Aufgrund dieser z.T. fehlenden Informationen erweist sich die Beurteilung der geographischen und ozeanographischen Zusammenhänge zwischen den Stationen als sehr schwierig.

Die Zusammenfassung mehrerer Proben unter einem Oberbegriff, wie z.B. "WS" oder "KN" etc., erfolgte nach rein geographischen Gesichtspunkten.

2.2.2 Ozeanographie des Untersuchungsgebietes

Komplizierte großräumige Strömungssysteme kennzeichnen das Untersuchungsareal und machen es damit zum Schlüsselgebiet hydrographischer Zusammenhänge im südantlantischen Sektor der Antarktis. Das Verständnis dieser Zusammenhänge ist eine Voraussetzung für die korrekte Interpretation der analytischen Befunde in Bezug auf die möglichen Liefergebiete und die Transportwege der untersuchten Sedimente. Die im folgenden für die verschiedenen Wassermassen verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 2.1 erklärt.

DRAKE-STRASSE: Nördlich der Antarktischen Halbinsel trifft man auf vier verschiedene Strömungssysteme (s. Abb. 2.4.). Der ACC, der in östlicher Richtung die Drake-Straße passiert, ist ein Strom beträchtlichen Ausmaßes

Tab. 2.1: Wichtige Wasserkörper im Bereich des Untersuchungsgebietes und seiner näheren Umgebung sowie deren physikalisch-chemischen Parameter.

Abk.	Wasserkörper	T (°C)	Sal (%)		v (m/s)	Literatur
AABW	Antarctic Bottom Water	-0,40 - -0,45	34,66	--	< 10	1, 3, 4
ACC	Antarctic Circumpolar Current	--	--	--	--	5
EWSBW	Eastern Weddell Sea Bottom Water	-0,94 - -0,26	34,65 - 34,66	--	--	3, 4
FSW	Fresh Shelf Water	-1,89 - -0,40	33,90 - 34,60	27,77	10 - 30	1, 3, 6
NADW	North Atlantic Deep Water	--	--	--	--	6
SSW	Saline Shelf Water	-2,20 - -1,50	34,51 - 34,84	> 27,81	--	3, 6
WDW	Warm Deep Water	+0,25 - +0,50	34,67 - 34,70	27,80	30	1, 2, 3, 4, 6

1) KLEPIKOV (1960), 2) GILL & TURNER (1969), 3) SEABROOKE et al. (1971), 4) WEISS et al. (1979), 5) GORDON & HUBER (1984), 6) ANDERSON (1984)

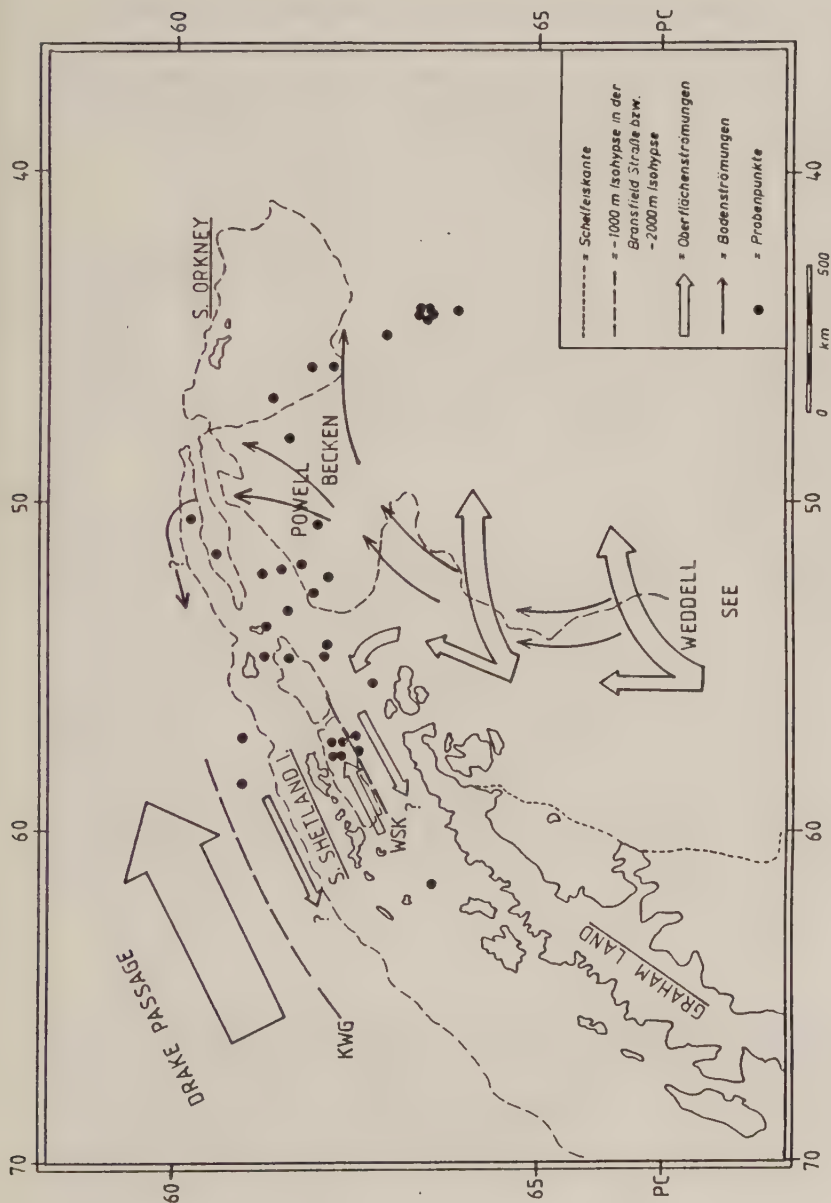


Abb. 2.4 : Stark vereinfachter Verlauf der wichtigsten Strömungssysteme im Arbeitsgebiet und seiner Umgebung. Die Bezeichnungen der einzelnen Wasserkörper und deren physikalisch-chemischen Parameter sind in Tab. 2.1 angegeben. Die Beschreibung der hydrographischen Zusammenhänge erfolgt in Kapitel 2.2.2. Es handelt sich hierbei um eine Zusammenfassung der, im Literaturverzeichnis zitierten ozeanographischen Arbeiten.

($117-134 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ nach Whitworth et al. 1982 und Gordon 1983), der die antarktischen Wassermassen von den sie umgebenden Weltmeeren trennt. Er stellt, neben dem NADW, die Hauptressource für das WDW der Weddell-See dar (Anderson 1984). Östlich der Drake-Straße trennt die Weddell-Scotia-Konfluenz, eine deutliche Salzgehaltsfront, bis ungefähr 30° E den ACC vom Weddell-See Wasserkörper (Wittstock & Zenk 1983, Schröder 1983).

Ungefähr 60° S und 50° W überwinden Ausläufer des Weddell-See Wasser den Scotia Rücken und werden nach Westen abgelenkt. Sie fließen als Gegenstrom zum ACC nördlich der South Shetland-Inseln im Bereich des South Shetland-Grabens in Richtung Pazifik (Whitworth et al. 1982). Die kontinentale Wassergrenze (Whitworth et al. 1982, Gordon 1983) (sie schneidet den 61° westlicher Länge bei $61,5^\circ$ südlicher Breite) markiert den Übergang vom warmen und salzarmen ACC zum kalten und salzreichen Wasser des Gegenstroms.

BRANSFIELD-STRASSE: Das hydrographische Geschehen in der Bransfield-Straße wird durch konvektionsartig zirkulierende Wasser in Tiefen $> 500 \text{ m}$ und zwei überlagernden Strömungen charakterisiert. Die nördliche Hälfte der Bransfield-Straße nimmt ein ostwärts gerichteter Strom aus wärmerem und salzärmerem Bransfield-Straßen Mischwasser (Weddell-See- und Bellinghausen-See-Wasser) ein. Eine deutliche Salzgehaltsfront, die sich als Beginn der Weddell-Scotia-Konfluenz deuten läßt (Schröder 1983), bildet die hydrographische Grenze zum Weddell-See-Wasser im südlichen Teil der Bransfield-Straße. Es dringt als südwestwärts gerichteter Strom am Ende der Antarktischen Halbinsel aus der Weddell-See in die Bransfield-Straße ein. Seine Temperatur und Salinität ($-1,7^\circ \text{ C}$, $34,5 \%$ nach Wittstock & Zenk 1983) sprechen für FSW. FOSTER & CARMACK (1976) ordnen es dem Winterwasser der Weddell-See ($-1,4^\circ$ bis $-1,6^\circ \text{ C}$, $34,37$ bis $34,53 \%$) zu.

WEDDELL-SEE: Östlich der Antarktischen Halbinsel trifft man auf das im Uhrzeigersinn rotierende Strömungskarussell der Weddell-See (s. Abb. 2.5). Hier ist der Bildungsort für das AABW, dessen nördlichste Ausläufer noch jenseits des Äquators im Atlantik, aber auch im Indischen Ozean wiederzufinden sind. Seine Entstehung basiert auf dem komplizierten Zusammenspiel verschiedener Wassermassen in der Weddell-See und soll

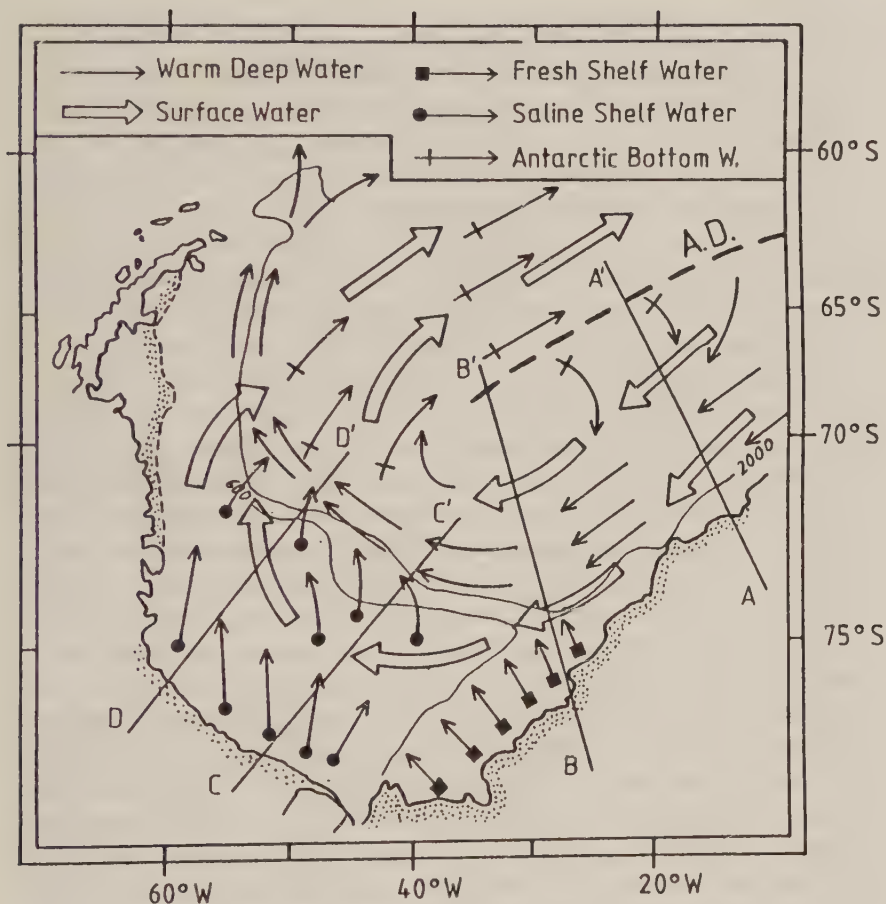


Abb. 2.5 : Stark vereinfachter Verlauf der wichtigsten Strömungskörper in der Weddell-See. Entlang der Profile AA' - DD' zeigt Abbildung 2.6 a bis d Querschnitte durch die Strömungskörper.

Die Abbildung stellt eine Zusammenfassung der, im Literaturverzeichnis zitierten ozeanographischen Arbeiten dar.

nachfolgend kurz erläutert werden. Östlich des Greenwich Meridians (ca. 15-30° E nach Anderson 1984, Gordon & Huber 1984) mischt sich ein Teil des ACC mit NADW und wird nach Süden abgelenkt. Es fließt als WDW in südwestlicher Richtung entlang der Schelfkante in die Weddell-See ein. Bis auf eine geringmächtige Deckschicht aus kaltem (-2° C) Oberflächenwasser und einer ebenso unbedeutenden Bodenschicht (Gill & Turner 1969) nimmt es die gesamte Wassersäule ein (s. Abb. 2.6 a). Auf dem nur schmal ausgebildeten Schelf der östlichen Umrahmung der Weddell-See bildet sich das FSW. Es überlagert, durch eine scharfe Thermokline getrennt, das einströmende WDW (s. Abb. 2.6 b). ANDERSON (1984) interpretiert es als Neubildung schmelzenden Packeises, wodurch es naturbedingt saisonalen Schwankungen unterworfen ist. Sind die in der Bransfield-Straße südwestwärts strömenden Wassermassen tatsächlich mit dem FSW identisch, so müßte sich die Lage der Salzgehaltsfront in der Bransfield-Straße (Beginn der Weddell-Scotia-Konfluenz) gemäß der jahreszeitlichen Klimaschwankungen ebenfalls ändern. Auf dem mehrere hundert Kilometer breiten Schelf westlich des Cary-Troges trifft man das SSW an. Seine hohe Salinität, sie nimmt von Ost nach West ständig zu (Gill 1973), wird durch ständiges Frieren an der Schelfeisunterkante erklärt. Es nimmt den gesamten Schelfbereich, der bis in 500 m Wassertiefe reicht, ein, überlagert im Osten noch das WDW (s. Abb. 2.6 c), um sich dann weiter westlich immer mehr mit dem WDW zu mischen, am Kontinentalhang abzusinken und als AABW nach NE aus der Weddell-See auszuströmen (s. Abb. 2.6 d). Bilanzrechnungen verschiedener Autoren (Klepikov 1960, Seabrooke et al. 1971) kamen zu dem Ergebnis, daß AABW aus 65-67 % WDW und 33-35 % SSW geformt wird. Die antarktische Divergenz (s. Abb. 2.5) stellt die südliche, der Scotia Ridge die nördliche Begrenzung des AABW-Stroms dar (Deacon 1979).

Oberflächenwasser (FSW) (Wittstock & Zenk 1983) und Teile des WDW und AABW strömen westlich 50° W nach Norden, um einerseits in das Powell-Becken, andererseits südlich um South Orkney zu fließen. HOLLISTER & ELDER (1969) haben mit Hilfe von z.T. orientierten Photoaufnahmen gezeigt, daß diese Wassermassen ab einer Tiefe von 2000 m eine erhebliche Sedimentfracht mit sich führen. Diese "contour currents" wirken stark erodierend, so daß Sedimentationslücken in der Sedimentsäule auftreten können, wie sie LEDBETTER & CIESIELSKI (1981) beschreiben.

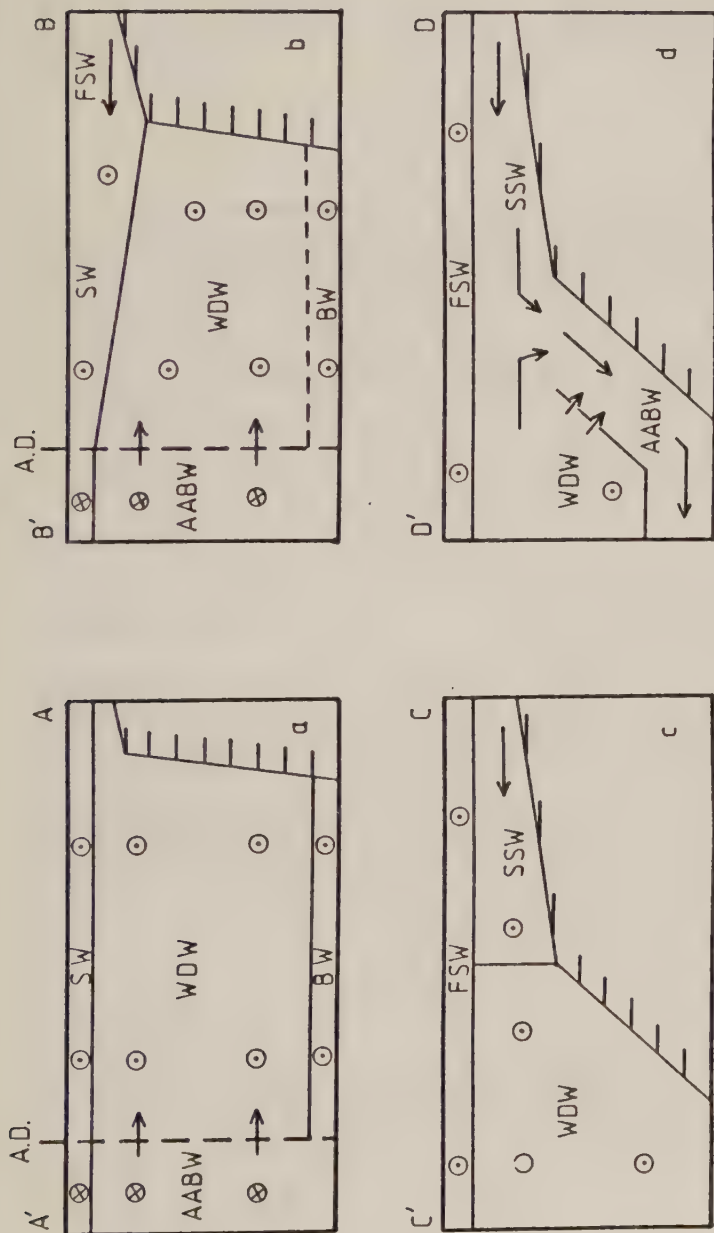


Abb. 2.6 a-d : Schematisierte Strömungsquerschnitte entlang der Profile AA' - DD' (s. Abb. 2.5) zeigen die Verhältnisse der Strömungskörper zueinander. Sie wurden aus den ozeanographischen Arbeiten (s. Literaturverzeichnis) entwickelt. $\otimes$ = in die Blattebene strömend, $\odot$ = aus der Blattebene kommend.

3. ANALYTISCHE VERFAHREN

3.1 GRANULOMETRIE

3.1.1 Siebung

An 4 Proben ging der Korngrößentrennung nach ATTERBERG (s. Kap. 3.1.2) eine Naß-Siebanalyse mit herkömmlichen Siebeinsätzen der Fa. Haver & Boecker (Siebeinsätze nach DIN 4188) voraus. Dabei fand eine Trennung in die Korngrößenfraktionen $< 63 \mu\text{m}$, $63 - 200 \mu\text{m}$, $0,2 - 0,63 \text{ cm}$, $0,63 - 2,0 \text{ cm}$, $2,0 - 6,3 \text{ cm}$ und $> 6,3 \text{ cm}$ statt. Der durchschnittliche Materialverlust betrug $\bar{x} = 3,4 \text{ Gew.}\%$ ($s = 4 \text{ Gew.}\%$, $n = 4$).

Aufgrund der z.T. sehr geringen Anteile der Fraktionen $> 63 \mu\text{m}$ an den restlichen Proben wurde hier auf eine Siebung verzichtet.

3.1.2 Korngrößentrennung nach ATTERBERG

3.1.2.1 Allgemeine Grundlagen

Zur Trennung von Korngrößenfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ werden i.a. Sedimentierverfahren eingesetzt. Sie beruhen auf dem physikalischen Prinzip, daß die Sinkgeschwindigkeit eines begrenzten Körpers in einer Flüssigkeit von "unendlicher" Ausdehnung im wesentlichen von seiner Dichte und seinem Durchmesser sowie der Dichte und Viskosität der Flüssigkeit abhängig ist. Diesen Zusammenhang hat STOKES 1851 (Müller, 1964) in folgender physikalischen Formel ausgedrückt:

$$V = \frac{2}{9} g \frac{D_1 - D_2}{n} r^2$$

V = Teilchengeschwindigkeit (cm s^{-1}), g = Schwerebeschleunigung ($9,81 \text{ cm s}^{-2}$), D_1 = Dichte der fallenden Kugel (g cm^{-3}), D_2 = Dichte der Sedimentationsflüssigkeit (g cm^{-3}), n = Viskosität ($\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$), r = Kugelradius (cm).

Durch Umformung und Substitution ($V=h/t$: h = Fallhöhe (cm), t = Fallzeit (s)) ergibt sich für den Kugeldurchmesser d bei vorgegebener Fallzeit t folgender Ausdruck:

$$d = 174,5 \sqrt{\frac{\eta h}{(\sigma_1 - \sigma_2) t}} \quad d \text{ in } \mu\text{m}, t \text{ in min.}$$

Für die Gültigkeit des STOKES'schen Gesetzes müssen verschiedene Voraussetzungen (Müller 1964, Galehouse 1971) erfüllt sein:

- a. Die fallenden Teilchen müssen mindestens 10^4 bis 10^7 mal größer als die Flüssigkeitsmoleküle sein. Die Größe eines H_2O Moleküles beträgt $2,8 \text{ \AA}$, dies entspricht $2,8 \times 10^{-4} \mu\text{m}$.
- b. Die Sedimentationsflüssigkeit muß im Vergleich zur Größe der fallenden Teilchen unendliche Ausdehnung besitzen. Dies ist in der Regel bei einem Innendurchmesser des ATTERBERG-Zylinders von 5 cm erfüllt.
- c. Die fallenden Körper müssen starr sein, eine Kugelform und glatte Oberfläche besitzen.
- d. Zur Vermeidung von Wirbelbildungen und Turbulenzen darf die Fallgeschwindigkeit eine gewisse Größe nicht überschreiten. Dies ist bei Körpern mit $< 0,05 \text{ mm}$ Durchmesser ($= 50 \mu\text{m}$) gewährleistet.

Zur physikalischen Trennung der Korngrößenfraktionen wurden ATTERBERG-Zylinder eingesetzt. Das Volumen der Glaszylinder liegt zwischen 500 ml und 1000 ml bei einem Innendurchmesser von mindestens 5 cm. Ungefähr 3 cm über dem Zylinderboden befindet sich die Ausflußöffnung, über die die Suspension dekantiert wird. Vor dem erstmaligen Gebrauch der Zylinder müssen diese geeicht werden, d.h. von der "Null"- Linie (sie liegt an der Oberkante der Ausflußöffnung) werden die Markierungen für die 10 cm bzw. 20 cm Fallhöhe abgetragen.

3.1.2.2 Methodik

Das Trennverfahren wurde in einem annähernd temperatur-konstanten Raum durchgeführt. Die maximalen Temperaturschwankungen zwischen Winter und Sommer betrugen 3° C (18-21° C). Temperaturvariationen innerhalb eines Sedimentationszykluses (max. 18 Stunden) konnten nicht beobachtet werden. In diesem Raum wurden ebenfalls die Vorratsbehälter mit der Sedimentationsflüssigkeit (H₂O dest.) für den Temperaturabgleich aufbewahrt.

Maximal 20 g der Probensubstanz wurden zuerst im Ultraschallbad in H₂O dest. dispergiert und anschließend im ATTERBERG-Zylinder aufgeschüttelt. Nach Ablauf der, für die verschiedenen Korngrößen vorgeschriebenen Fallzeiten (s. Anhang: Tab. A2) wurde die Sedimentationsflüssigkeit mit der noch in Schwebel befindlichen Korngrößenfraktion dekantiert und in Glasbecken aufgefangen. Die, für eine vollquantitative Abtrennung einer Korngröße erforderliche Anzahl von Schlämmungen wurde empirisch ermittelt (s. Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Die Anzahl der Schlämmungen, die notwendig ist, um Korngrößenfraktionen quantitativ voneinander zu trennen, ist von der Korngröße abhängig und wurde empirisch ermittelt.

Korngrößenklasse	Korngrößenintervall	Anzahl der Schlämmungen
TON	< 2,0 µm	16 - 20
	2,0 - 6,3 µm	6 - 10
SILT	6,3 - 20,0 µm	5
	20,0 - 63,0 µm	4
SAND	> 63,0 µm	-

Die in den Auffangbecken befindliche Suspension wurde mit Hilfe einer Vakuumfilteranlage mit Keramikfilterkerzen der Fa. Berkefeld (Porengröße < 3 µm) eingeeengt, das verbliebene Restwasser im Trockenschrank bei 50-60° C abgedampft.

3.1.2.3 Fehlerbetrachtung

Diese Versuchsanordnung birgt trotz ihrer Einfachheit eine große Anzahl von Fehlermöglichkeiten, die zusammengenommen das Ergebnis einer Schlämmanalyse stark verändern können. Im folgenden sollen kurz die wichtigsten Fehlerquellen (Köster 1960, Galehouse 1971) und ihre Beseitigung aufgezeigt und diskutiert werden.

- a. Differenzen zwischen Raum- und Flüssigkeitstemperatur führen zur Bildung von Turbulenzen innerhalb des Sedimentationsmediums. Desweiteren verhält sich die Viskosität der Flüssigkeit antikorreliert zur Temperatur, wodurch die benötigte Fallzeit für eine Korngröße verändert wird. In einem temperaturkonstanten Raum treten diese Effekte nicht auf.
- b. Eine zu hohe Einwaage des Schlämmgutes verändert die Dichte in der Sedimentationssäule derart, daß es zur Ausbildung von Dichtelagen kommen kann. Diese behindern den gleichmäßigen Fall der Teilchen, wechselnde Teilchendichte und Viskositätsänderungen sind die Folge. Die Teilchenkonzentration sollte daher 1 % des Zylinder-Volumens nicht überschreiten, d.h. bei 1000 ml Sedimentationsflüssigkeit soll die Einwaage nicht mehr als 25 g betragen.
- c. Sedimentkörner besitzen i.a. keine Kugelform und glatte Oberfläche. Die Fallzeiten werden aus diesem Grund für Äquivalenzdurchmesser, die diese Fehler berücksichtigen, angegeben.
- d. Die Dichte der verschiedenen Sedimentkomponenten ist von natur aus unterschiedlich. Vereinbarungsgemäß wird deshalb als mittlere Korndichte, die von Quarz ($\rho = 2,65 \text{ gcm}^{-3}$) eingesetzt.
- e. Sowohl beim Einengen der Suspension mit Hilfe der Vakuumfilteranlage als auch bei der Rückgewinnung der Korngrößenfraktionen aus den Auffangbehältern tritt ein Materialverlust ein. Dieser Fehler ist unvermeidbar und wurde durch äußerste Sorgfalt so gering wie möglich gehalten. Der mittlere Materialverlust betrug 10,5 Gew.-% der Einwaage ($s = 7,2 \text{ Gew.-%}$, $n = 61$).

f. Die Koagulation von Tonteilchen ($< 6,3 \mu\text{m}$) führt zu einer Aggregatbildung, die das Korngrößenspektrum einer Probe zuungunsten der Tonfraktion verändert. JANDER & BLASISUS (1965), SALMANG & SCHOLZE (1968), FOCHTBAUER & MÜLLER (1970) und CARVER (1971) beschreiben ausführlich die Erscheinung der Koagulation und seine Mechanismen.

Um die Ausflockung der Tonpartikel zu unterbinden, wurden vor Beginn der Korngrößentrennung die wasserlöslichen Salze mit H_2O dest. ausgewaschen. Exemplarisch wurde dabei von 11 Proben die Elektrolytkonzentration anhand der Cl^- -Konzentration im Spülwasser bestimmt. Nach viermaliger Spülung sank sie in allen Fällen unter 50 ppm. Anschließende mikroskopische Stichproben zeigten, daß keine Koagulation mehr auftrat. Auf Dispergierungsmittel zur Verhinderung der Ausflockung, wie sie z.B. KÜSTER (1960), MÜLLER (1964) oder GALEHOUSE (1971) empfehlen, konnte daher verzichtet werden.

Anhand von 19 Doppelbestimmungen der Korngrößenverteilung von Proben des KAL 1021-1 konnte die Genauigkeit des angewandten Verfahrens überprüft werden. GROBE (1985), der die Vergleichsuntersuchungen durchgeführt hat, trennte zuerst die Tonfraktion mit Hilfe des ATTERBERG-Verfahrens (mit dem Dispergierungsmittel Calgon) ab. Daraufhin wurde die Korngrößenverteilung der Siltfraktion mit einem Sedigraphen bestimmt. Generell ist eine sehr gute Übereinstimmung in der Ton- und Siltfraktion beider Datensätze (s. Tab. 3.2) zu erkennen. Größere Abweichungen in der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ dürfen nicht überbewertet werden, da hier bereits geringe Unterschiede in der Anzahl der Einzelkörner beträchtliche Gewichtsverschiebungen nach sich ziehen.

Tab.3.2: 19 Doppelbestimmungen der Korngrößenverteilung in Proben des KAL 1021-1 mit dem ATTERBERG-Verfahren und einem Sedigraphen (Grobe 1985) in Gew.-%.

Probentiefe (cm)	< 2 µm	2-6,3 µm	6,3-20 µm	20-63 µm	> 63 µm
3/ 2	48,0/48	15,2/15	19,5/15	14,6/11	3,7/11
48/ 48	56,1/56	19,4/15	14,6/15	5,7/ 7	4,2/ 7
110/110	48,0/23	12,5/13	17,2/16	14,2/23	8,1/25
150/150	33,4/49	14,0/12	14,4/15	17,8/14	20,4/10
210/210	54,6/43	16,0/10	16,0/13	10,3/14	3,1/20
260/250	42,4/40	13,5/16	10,6/12	11,4/16	22,1/14
300/302	49,5/57	15,7/14	15,7/14	12,4/ 9	6,7/ 6
360/362	24,0/31	5,5/ 7	15,3/13	32,9/20	22,5/29
410/410	45,7/45	13,7/10	20,4/15	14,0/18	6,2/12
450/450	50,8/50	15,6/12	15,6/15	12,0/15	6,0/ 8
500/500	37,8/37	9,4/11	14,6/12	20,6/13	17,6/27
550/550	50,4/43	15,5/11	19,2/13	12,2/14	2,7/19
610/610	44,7/47	15,6/11	22,9/21	14,0/16	2,8/ 5
648/650	26,3/41	9,8/ 8	15,6/17	33,8/19	14,5/15
700/700	36,3/33	9,3/11	11,9/10	17,7/18	24,8/28
749/750	52,2/56	15,0/12	18,4/18	10,5/10	3,9/ 4
810/810	46,5/45	12,3/10	17,1/13	15,9/12	8,2/20
853/854	58,7/57	15,0/11	12,6/14	8,0/ 7	5,7/11
912/908	47,7/52	10,8/12	17,1/16	17,5/15	6,9/ 5

Angaben links des Querstriches sind von GROBE (1985). Die Fraktion < 2 µm wurde mit dem ATTERBERG-Verfahren, alle weiteren Fraktionen mit einem Sedigraphen bestimmt. Rechts sind die eigenen Ergebnisse (ATTERBERG-Verfahren) gegenüber gestellt.

3.2 GEOCHEMIE

3.2.1 Analytisches Bestimmungsverfahren für Fluor

3.2.1.1 Einführung

Unter einer Vielzahl der geeigneten Verfahren für die Fluorbestimmung wurde das am Institut von CAMMANN (1973), FARZANEH & TROLL (1977) und TROLL, FARZANEH & CAMMANN (1977) weiterentwickelte und erprobte Verfahren des pyrohydrolytischen Aufschlusses und anschließender potentiometrischer Messung mit der ionenselektiven Fluorid-Elektrode angewandt.

Übereinstimmend beurteilen heute verschiedene Autoren (z.B. Rice 1982 und Nicholson 1983) diese Methode als schnell, genau und kostengünstig.

Bei FARZANEH & TROLL (1977) sowie NICHOLSON (1983) finden sich Literaturangaben, die den geschichtlichen Werdegang der Fluoranalytik und die verschiedenen Analyseverfahren beschreiben. Allgemeine Hinweise auf das chemische und geochemische Verhalten von Fluor sind bei CORRENS (1957) und WEDEPOHL (1974) nachzulesen.

3.2.1.2 Methodik

Die zu analysierenden Probensubstanzen wurden vor Beginn der Fluor-Bestimmung schonend und langsam bei 50-60° C im Trockenschrank getrocknet. Diese mäßige Temperatur durfte, bedingt durch den leichtflüchtigen Charakter des Elementes Fluor, nicht überschritten werden. Anschließend wurden sie dem im wesentlichen aus drei Arbeitsschritten bestehenden Analyseverfahren zugeführt:

a) Pyrohydrolytischer Aufschluß

Das pulverisierte Probenmaterial wurde mit Kieselgel (Art.-Nr. 7754, Fa. Merck) im Verhältnis 1:1 vermischt und in einer Achatschale homogenisiert. Bei einem Fluorgehalt von 100 bis 1000 ppm sind 500 mg der Probensubstanz ausreichend. Dieses Gemisch wurde zusammen mit ca. 15 g Eisengranulat (LECO, Iron Chip Accelerator part no. 501-077) in einen Quarztiegel eingebracht und im Induktionsofen bei 1200° C 15 Minuten lang pyrolysiert. Das dabei entstandene H_2SiF_6 und SiF_4 wurde von einem überhitzten Wasserdampf-Stickstoff-Strom in eine 0,025 M NaOH-Lösung (50 ml) transportiert und dort aufgefangen. Anschließend wurde das Pyrolysat in einem Quarzmesskolben mit H_2O dest. auf 250 ml verdünnt und bis zur Messung in PE-Flaschen aufbewahrt.

b) Fluorid-Bestimmung

Die Messung der Fluoridkonzentration erfolgte mit einer ionenselektiven Fluorid-Einstabmelektrode der Fa. ORION (Modell 96-09-00) und einem ORION Digital pH/mV-Meter (Modell 701A). Dazu wurden zu 25 ml des Pyrolysats 25 ml Konditionierungslösung hinzugegeben. Sie bestand aus 294 g tri-Natriumcitrat-2Hydrat (Pufferlösung) und 58 g NaCl (Ionenstärkelösung), aufgelöst in 1000 ml H_2O dest.. Die Konditionierungslösung war auf den pH $6,0 \pm 0,1$ mit HCl abgeglichen.

Unter ständigem Rühren wurde mittels der MeBelektrode die Potentialdifferenz in mV ermittelt. Nach Hinzugabe von 5 ml eines 0,01 M NaF Standards wurde die neue Potentialdifferenz gemessen. Dieses Verfahren ist unter dem Namen der Standardadditionstechnik bekannt.

Sowohl zur Überprüfung der Elektrodenfunktion als auch der Ermittlung der tatsächlichen Elektrodenstellheit wurde täglich eine Standardreihe mit folgenden Konzentrationen gemessen:

$$10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} \text{ und } 10^{-6} \text{ M NaF}$$

Sie wurde aus einer 0,1 M NaF-Urstandardlösung (ORION 94-090-6) hergestellt.

Bei MeBlösungen, die durch die Trennung von amorpher und kristalliner Kieselsäure gewonnen wurden (s. Kap. 3.3) mußte zuerst mit HCl ein pH-Wert von ca. 6 eingestellt werden. Im Anschluß daran erfolgte der normale Ablauf der Fluorid-Bestimmung. Die für den Abgleich benötigte Menge an HCl wurde mit einer Titrierpipette exakt gemessen und bei der Berechnung der Fluor-Konzentration als Verdünnungsfaktor mit berücksichtigt.

c) Auswertung

Die Berechnung der Fluorkonzentration erfolgt bei der Standardadditionstechnik mit Hilfe der NERNST'schen Gleichung:

$$C_x = C_s \left(\frac{V_s}{V_p + V_s} \right) 10^{\Delta E / S} - \left(\frac{V_p}{V_p + V_s} \right)^{-1}$$

$$\text{Gehalt (\%)} = \left(\frac{C_x \cdot A \cdot V_D}{1000} \right) \left(\frac{V_p + V_s}{25} \right) \left(\frac{100}{\text{Einwaage (g)}} \right)$$

C_x = unbekannte Fluorkonzentration

C_s = Konzentration der zugesetzten Standardlösung

V_s = Volumen der zugesetzten Standardlösung

V_p = Volumen der Probelösung (Pyrolysat + Konditionierungslösung)

ΔE = mV Differenz vor und nach Zugabe der Standardlösung

s = Elektrodensteilheit (Theoretischer Wert ist 59,16 mv/Aktivitätsdekade)

A = Atomgewicht von Fluor (= 19)

V_D = Verdünnung des Pyrolysates (z.B. 250 ml)

Wird auf das Additionsverfahren verzichtet, liest man die Gehalte aus der Eichgeraden (Potentialdifferenz linear in mV, Molarität logarithmisch angetragen) ab und rechnet diese entsprechend der Probeneinwaage und der Verdünnung in ppm um.

Die im folgenden angegebenen Konzentrationen beruhen auf dem Verfahren der Standardaddition.

3.2.1.3 Fehlerbetrachtung

Die Qualität eines analytischen Verfahrens drückt sich durch zwei Faktoren - Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßwerte - aus. Neben diesen zwei Kennzahlen gilt es ebenso individuell verursachte und geräte-spezifische Abweichungen durch z.B. Verunreinigungen oder Alterserscheinungen (vor allem bei der Elektrode) zu überprüfen.

Im Gegensatz zu den erstgenannten Faktoren, die prinzipiell nur einmal untersucht und festgelegt werden müssen, ist es notwendig, die eigene Arbeitsweise und die Funktionstüchtigkeit der Apparatur ständig zu kontrollieren. Aus diesem Grund wurden stets parallel zu den Meßreihen gut analysierte internationale Gesteinsstandards mitgemessen (s. Tab. 3.3 a). Blindwertbestimmungen und tägliche Überprüfung der Elektrodenfunktion (s. Kap. 3.2.1.2 b) waren weitere Kontrollpunkte.

Die Reproduzierbarkeit, ausgedrückt durch die Standardabweichung s (s. unten) und die relative Standardabweichung v (s. unten), ist bei gleichen Analysebedingungen (Einwaage und Verdünnung, s. Kap. 3.2.1.2) von der Fluor-Ionen-Konzentration in der Meßlösung annähernd logarithmisch abhängig.

$$s = \frac{(x_i - \bar{x})}{n-1} \quad v = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}} \quad x_i = \text{Meßwert}, \bar{x} = \text{Mittelwert}$$

Für den Konzentrationsbereich der vorliegenden Proben (200 - 900 ppm F) wird daher eine relative Standardabweichung von 8 - 11 % angenommen. Hinsichtlich der Richtigkeit dieses Verfahrens wurden Vergleiche mit Literaturangaben (s. Tab. 3.3. b) angestellt. Wie der Tabelle 3.3. c zu entnehmen ist, existiert eine sehr gute Übereinstimmung bei den Standards MRG-1 und Nim-L. Für den Standard SCo-1 ist eine differenzierte Beurteilung des Datensatzes angebracht. Während sich für die älteren Messungen der Autoren (SCo-1/1) eine 8,9 %-ige Abweichung von den eigenen Meßwerten errechnet, beträgt sie gegenüber den neuesten Ergebnissen von ABBEY (1983, SCo-1/2) nur noch 5,6 %. Aufgrund dieser Vergleiche zeigt sich, daß das angewandte Verfahren keine systematischen Fehler aufweist und daß die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit den Anforderungen vollständig gerecht werden.

Es bleibt anzumerken, daß leider den meisten Autoren nicht zu entnehmen ist, ob es sich um Einzelmessungen, Mittelwerte oder "usable values" (Abbey 1977, 1981) handelt; jeweilige Fehlerangaben sind ebenfalls nicht zu finden.

Durch kleinere Abänderungen am Versuchsaufbau, wie ihn TROLL & FARZANEH (1980) dargestellt haben, konnte der Blindwert auf 1×10^{-7} Mol-F⁻/l gesenkt werden. Da der Meßbereich der Probelösungen sich zwischen 10^{-5} und 10^{-4} Mol-F⁻/l bewegt hat, beträgt der Blindwertanteil 0,1 - 1 % relativ und kann daher vernachlässigt werden.

NICHOLSON (1983) führt in seiner Arbeit eine umfangreiche Liste möglicher Fehlerquellen beim Umgang mit der ionenselektiven Fluor-Elektrode auf.

Tab. 3.3 a: Fluor-Mehrfach-Bestimmungen von 5 internationalen Gesteins-standards.

Standard	Fluor-Gehalte (ppm)					$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	n
Nim-L ¹	4560	4434	4559	4148	4502	4438	250	11
	4388	4093	4080	4820	4770			
	4459							
Nim-N ¹	116	94				105	16	2
SY-2 ²	5669	5572	5909	5451		5650	194	4
SCo-1 ³	818	837				828	13	2
MRG-1 ²	250	236	260	227	288	252	24	5

1 = National Institute of Metallurgy, Südafrika, 2 = Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), 3 = United States Geological Survey, USA (USGS)

Tab. 3.3 b: Literaturwerte für 5 internationale Gesteinsstandards

Standard	F-Gehalte (ppm)					$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	n
Nim-L	4430 ⁵	4560 ⁵	4500 ⁵			4497	65	3
Nim-N	300 ⁶	100 ⁶				-	-	2
SY-2	5000 ⁶					-	-	1
SCo-1/1	779 ¹ 749 ² 751 ⁴	750 ¹ 779 ³	749 ¹ 754 ⁴	778 ¹ 740 ⁴	719 ¹ 755 ⁴	754	18	12
/2	790 ⁷ 754 ⁷	780 ⁷ 800 ⁶	790 ⁷	786 ⁷	774 ⁷			
						782	15	7
MRG-1	250 ⁵	240 ⁵	250 ⁸			247	6	3

1 = Stecher (1983); 2 = Troll & Farzaneh (1980); 3 = Machacek (1970); 4 = Farzaneh (1979); 5 = Binder (1986); 6 = Abbey (1977); 7 = Flanagan (1976); 8 = Abbey (1983)

Entsprechend sorgfältig und gewissenhaft wurde daher auf die korrekte Handhabung und Einhaltung aller Vorschriften geachtet. Ein individueller Analysefehler kann daher ausgeschlossen werden.

Tab. 3.3 c: Vergleich der Literaturdaten mit eigenen Meßergebnissen für 4 internationale Standards

Standard	$\bar{x}$ (ppm) ¹	$\bar{x}$ (ppm) ²	Differenz (%)
Nim-L	4438	4497	1,3
MRG-1	252	247	2,0
SCo-1/1	828	754	8,9
/2		782	5,6

1 = eigene Messungen

2 = Literaturwerte

3.2.2 Analytisches Bestimmungsverfahren für Bor

3.2.2.1 Einführung

Begleitend zu den Fluormessungen wurden exemplarisch an 12 Proben des KAL 278 das volatile Element Bor bestimmt. Entsprechend der Analysevorschrift von TROLL & SAUERER (1985) und SAUERER (1986) wurde ein spektral-photometrisches Verfahren angewandt. Nach einem Sodaauflösung wurde Bor in wässrige Lösung gebracht und durch eine 2-fache Extraktion isoliert. Die Absorption (= Intensität) des Carminsäure-Farbkomplexes entspricht der Bor-Ionen-Konzentration in der Meßlösung.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde von oben genannten Autoren an internationalen Referenzproben ausführlich getestet und bewiesen. Umfangreiche Literaturhinweise zu den Themen "Geochemisches Verhalten des Elementes Bor" und "Analytische Meßverfahren" sind der Arbeit von NEUBAUER (1982) zu entnehmen.

3.2.2.2 Methodik

Das im folgenden beschriebene Verfahren bedarf keiner speziellen Proben-vorbereitung. Trockenes und auf Analysefeinheit zerkleinertes Proben-material ist natürlich die Voraussetzung für die folgenden 4 Arbeits-schritte:

a) Aufschlußverfahren

Ungefähr 100 mg Probensubstanz wurden mit 6 g Na_2CO_3 (wasserfrei) vermengt und in einen Platintiegel eingebracht. Die Probensubstanz wurde mit ca. 1 g Na_2CO_3 bedeckt, der Tiegel mit einem Platindeckel lose abgedeckt und bei 500°C in einen Muffelofen gestellt. Die Temperatur wurde daraufhin auf 1000°C erhöht und nach Erreichen noch 30 Minuten gehalten. Anschließend wurde die Probe herausgenommen und bei Raumtemperatur abgekühlt. Der Inhalt des Tiegels wurde in einem 100 ml TPX-Becher mit 4N HCL herausgelöst und dann durch ein Filterpapier (MERCK Nr. 589) abfiltriert. Die so gewonnene Lösung sollte einen pH-Wert von 1 aufweisen, dessen Einstellung, wenn nötig, mit einigen Tropfen 0,1N HCL erfolgte. Die Lösung wurde mit H_2O dest. auf 100 ml verdünnt und in PE-Flaschen aufbewahrt.

b) Extraktionsverfahren

Das in der Lösung befindliche Bor wurde durch eine zweifache Extraktion in PTFE-Scheidetrichtern separiert. Zuerst wurden zur Lösung 20 ml 2-Ethylhexan-1,3-diol-Lösung (MERCK Nr. 820032, 20 prozentig, gelöst in Chloroform) hinzugegeben und 2 Minuten auf einem Schütteltisch geschüttelt. Danach erfolgte eine Trennung beider Phasen im Scheidetrichter. Diese Prozedur wurde ein zweites Mal wiederholt. Die Rückextraktion des Bors aus der organischen Extraktionsflüssigkeit geschah mit Hilfe von 20 ml einer 0,5N NaOH-Lösung. Die organische und die wässrige Phase wurden zuerst 2 Minuten auf dem Schütteltisch vermischt und anschließend wieder im Scheidetrichter getrennt. Die NaOH-Lösung wurde dann mit H_2O dest. auf 50 ml verdünnt. In derselben Art und Weise wurde mit den Standard-Lösungen (in H_2O dest. gelöste Borsäure, Merck Nr. 765, suprapur) und einer Blindprobe verfahren.

c) Photometrische Bestimmung der Bor-Ionen-Konzentration

Zu 2 ml der Probe-, Standard- oder Blindlösung wurden 2 Tropfen HCl konz. in einem Quarzglasbecher hinzugegeben. Unter Kühlung im Wasserbad wurden dann 10 ml H_2SO_4 konz. und anschließend 10 ml Carmin-Säure (100 mg Carmin-Säure (MERCK Nr. 211) gelöst in 200 ml H_2SO_4 konz., 95-97 %) hinzupipettiert. Nach 90 Minuten erfolgte die Messung der Absorption gegen die Blindprobe mit einem Spektralphotometer (PERKIN-ELMAR, Typ 552) bei der Wellenlänge 610 nm.

d) Berechnung der Bor-Konzentration in der Probe

Aus den photometrischen Ergebnissen der Standard-Lösungen wurde eine Eichgerade aufgestellt, die bis etwa 200 µg Bor linear verläuft. Aus ihr konnten direkt die Bor-Gehalte der Probe abgelesen werden.

3.2.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalytik (EDRFA)

Die routinemäßigen Analysen der Haupt-, Neben- und Spurenelementkonzentrationen wurden an einer energiedispersiven RFA-Anlage der Fa. EG & G Instruments (ehemals ORTEC), Typ TEFA 6110 mit Prozessrechner-gesteuertem Probenwechsler (für maximal 24 Proben) durchgeführt. Die Auswertung und Umrechnung der gemessenen Intensitäten erfolgte mit Hilfe eines integrierten PDB 11/04 Computers mit Floppy Disc- und Drucker-Einheit. Die dazu erforderlichen Eich-, Meß- und Korrekturprogramme erstellte Prof. Dr. K. Weber-Diefenbach, ebenso oblag ihm die Durchführung der Messungen.

Grundlagen und prinzipielle Methodik der Röntgenfluoreszenzanalytik sind erklärt in SCHROLL (1975, 1976), JENKINS et al. (1981) und HAHN-WEINHEIMER et al. (1984).

3.2.3.1 Probenaufbereitung

Das Probengut wurde in einer Achat-Mühle bis zur Analysenfeinheit ($< 60 \mu m$) zerkleinert. Im Anschluß daran erfolgte die Glühverlust-Bestimmung (1 Stunde bei 1000°C im Muffelofen).

Elemente	Röhre	Filter	Röhren Strom	Röhren Spang.	Bereich KeV	Meßzeit s
Spuren-	Mo	Mo	100 μ A	45 KV	0 - 40	200-400
Haupt-	Mo	-	200 μ A	10 KV	0 - 10	100-200

Tab. 3.4 : EDRFA-Meßbedingungen für Haupt-, Neben- und Spurenelementanalysen (Dehm 1983).

Spurenelemente		Haupt- und Nebenelemente			
Meßprog.	CS 13C	Meßprog.	CS 71	Cs 61A	CS 60C
Element	Konz. (ppm)	Element	Konzentrationsbereich (ppm)		
V	5- 408	Na ₂ O	1,2 - 9,1	0,04 - 9,09	0,04 - 9,09
Cr	4- 370	MgO	0,03 - 7,7	0,10 - 8,18	0,10 - 7,57
Co	1 - 54	Al ₂ O ₃	4,8 - 21,2	11,00 - 21,3	11,0 - 21,25
Ni	4 - 262	SiO ₂	59,5 - 90,0	50,50 - 64,3	51,09 - 68,0
Cu	5- 100	P ₂ O ₅	0,01- 0,5	0,02 - 2,60	0,02- 0,78
Zn	34- 165	K ₂ O	0,2 - 6,5	0,20 - 8,71	0,21- 8,71
Pb	6- 85	CaO	0,3 - 8,1	0,30 - 26,2	0,30- 26,15
Rb	10-380	TiO ₂	0,08 - 1,2	0,07 - 2,69	0,07- 2,71
Sr	106-1320	MnO	0,02 - 0,3	0,01 - 0,33	0,01- 0,33
Y	14- 68	Fe ₂ O ₃	0,9 - 11,0	5,27 - 13,3	5,27- 12,06
Zr	105- 707				

Tab. 3.5 : RFA-Meßprogramme und deren für Haupt-, Neben- und Spurenelemente gültigen Konzentrationsbereiche.

Für die EDRFA-Messungen wurden 2 g gegläute Probensubstanz mit 4 g Spectromelt A10 (di-Lithiumtetraborat, Fa. MERCK, Art. 10783) homogenisiert und zu Schmelztabletten weiterverarbeitet.

3.2.3.2 Haupt-, Neben- und Spurenelement-Messungen

Die Meßbedingungen, die verwendeten Meßprogramme, die bestimmten Elemente und deren Nachweisbereiche sind in den Tabellen 3.4 und 3.5 zusammengefaßt. Die Erstellung der Eichgeraden erfolgte mit internationalen Referenzproben. Die Ergebnisse einer Messung der Haupt- und Nebenelemente wurde nur dann für verwertbar erachtet, wenn die Analysensumme zwischen 98 und 102 % lag.

3.3 CHEMISCHES TRENNUNGSVERFAHREN VON PHASEN KRISTALLINER UND AMORPHER KIESELSÄURE

3.3.1 Einführung

Röntgendiffraktometrische und naßchemische Methoden zur quantitativen Bestimmung des amorphen bzw. niedrig-kristallinen Kieselsäure-Anteils (dies sind neben vulkanischem Glas insbesondere die biogenen Kiesel-skelette von Diatomeen, Radiolarien und Schwammnadeln) sind vielfach in der Literatur beschrieben worden. GOLDBERG (1958) und CALVERT (1966) bestimmten den biogenen SiO_2 -Anteil in Sedimenten röntgendiffraktometrisch als Cristobalit, der sich durch das Erhitzen der Kiesel-skelette bildet. CHESTER & ELDERFIELD (1968) nutzten die Absorption von Infrarotstrahlung an biogener SiO_2 zur quantitativen Bestimmung aus. Beide Verfahren weisen jedoch gravierende Nachteile und einen nur sehr beschränkten Einsatzbereich auf. So konnten EISMA & van de GAAST (1971) nachweisen, daß bei der Röntgendiffraktometrie bereits geringe Anteile von Kaolinit und Montmorillonit am Sediment eine Reduktion des Cristobalit-Peaks bis zu Faktor 3 bewirken. HURD (1972) beschrieb erhebliche Störungen durch Palagonit und Quarz bei der Messung mit Infrarotstrahlung.

Auf naßchemischem Wege versuchten BEZRUKOV (1955), LISITSYN (1969) und HURD (1972), das Problem durch ein zweifaches Extraktionsverfahren mit Na_2CO_3 zu lösen. DUNBAR (1983) baute seine verbesserte Methode auf den Arbeiten seiner Vorgänger auf und untersuchte ausführlich den Einfluß weiterer Mineralphasen, vor allem der Tonminerale, auf die erzielten Ergebnisse (s. Kap. 3.3.3).

Die naßchemischen Verfahren beruhen auf der Tatsache der unterschiedlichen Lösungsresistenzen von amorpher und kristalliner Kieselsäure im neutralen und basischen Milieu. Ausschlaggebend ist dabei der Wassergehalt im Molekülverband, der die Bindungsenergie an der Oberfläche der amorphen SiO_2 -Komponenten drastisch herabsetzt. HUANG & VOGLER (1972) fanden heraus, daß die Löslichkeit von Opal annähernd linear mit seinem Wassergehalt zunimmt. HURD (1973) stellte eine 10-fach höhere Lösungsresistenz von Quarz, Cristobalit und Tridymit gegenüber vulkanischem Glas und biogenem Opal, der aufgrund seines höheren Wassergehaltes noch instabiler ist, fest. Entsprechend der unterschiedlichen Lösungsresistenzen kann folgende Reihe (nach Siever 1962, Hurd 1973 und Fanning & Pilson 1974) aufgestellt werden, wobei die Stabilität der Phasen von links nach rechts abnimmt:

Quarz > Tonminerale > vulkanisches Glas > biogener Opal

Untersuchungen von KAMATANI (1971) zeigten außerdem, daß auch bei den verschiedenen Diatomeenarten Stabilitätsunterschiede existieren. Die Gründe dafür sind in der Dicke und der Internstruktur der Skelette zu suchen.

3.3.2 Methodik

1000 mg Probensubstanz wurden in 1000 ml einer vortemperierten 1 M NaOH-Lösung eingebracht. Diese Suspension wurde in einer PE-Flasche 2 Stunden lang bei 85°C im Wasserbad thermostatisiert und in 30-minütigen Intervallen gründlich aufgeschüttelt. Nach Ablauf der Zeit waren alle

amorphen SiO_2 -Komponenten gelöst und das Residuum wurde in einer Zentrifuge von der NaOH-Lösung getrennt.

250 ml des Lösungsmittels wurden für die Fluor-Konzentrationsmessung in PE-Flaschen aufbewahrt. Das Residuum wurde mehrfach mit H_2O dest. gespült und anschließend im Trockenschrank bei 50-60°C getrocknet.

Die Vorgehensweise bei diesem Verfahren entspricht in wesentlichen Punkten dem Vorschlag von Dr. R. DUNBAR, Rice University, Houston, Texas (freundliche Mitteilung, 1983).

3.3.3 Fehlerbetrachtung

Neben den großen Vorteilen dieses Verfahrens, wie z.B. hoher Probendurchsatz, einfache Handhabung und geringer apparativer Aufwand, dürfen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit nicht außer Acht gelassen werden.

Aufnahmen vom Residuum mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop bewiesen, daß spätestens nach Ablauf der zwei Stunden alle amorphen SiO_2 -Komponenten aufgelöst waren. Röntgendiffraktogramme bestätigten diesen Befund. Die Gewichts Differenz zwischen eingebrachter Probenmenge und Residuum war demzufolge der Anteil an amorpher Kieselsäure. Diese Aussage muß jedoch in einigen Punkten kritisch betrachtet werden:

- a) Da die chemische Reaktion nach Ablauf der Zeit möglichst schnell unterbrochen werden sollte, wurde die Zentrifugierung auf 10 Minuten (bei 3000 Umdrehungen/Minute) beschränkt. Danach wies die dekantierte Lösung noch eine Resttrübung, verursacht durch feinste nicht sedimentierte Korngrößen, auf. Dieser minimale Gewichtsverlust ($< 0,1$ Gew.-%) der Restsubstanz kann jedoch vernachlässigt werden.
- b) Beim anschließenden Trocknen der Restsubstanz bei 60° C im Trockenschrank kam es trotz vorangegangenen mehrfachen Auswaschen der Natronlauge mit destilliertem Wasser noch immer zu Ausblühungen von Na_2CO_3 - und NaOH-Kristallen. Diese konnten bei der Wiedergewinnung des Residuums für die Wägung nicht quantitativ von ihm abgetrennt werden. Versuche einer vollquantitativen Trennung durch Filtration erbrachten

keine Resultatsverbesserung. Das Ergebnis der Trennung ist eine Gewichtserhöhung des Residuums und ist daher als ein systematischer Fehler in Bezug auf den amorphen SiO_2 -Anteil am Sediment zu werten.

Wiederholungsbestimmungen geben Auskunft über die Reproduzierbarkeit (s. Tab. 3.6).

Tab. 3.6: Wiederholungsbestimmungen des kristallinen Kieselsäure-Anteils in der Tonfraktion von 10 willkürlich herausgegriffenen Proben.

Probe	Messung (Gew.-%)			$\bar{x}$	s	v (%)
	1.	2.	3.			
189	72	74	71	72	1,5	2,1
225	77	74	87	79	6,8	8,6
228	96	86	84	89	6,4	7,2
1141-2	72	80	74	75	4,2	5,6
1147-6	72	62	58	64	7,2	11,3
1149-1	60	72	65	66	6,0	9,1
1167-5	82	88	80	83	4,2	5,0
1177-3*	17	17	44	17	-	-
1184-6	70	62	64	65	4,2	6,4
1187-1	75	60	56	64	10,0	15,7
mittleres s und v ohne 1177-3				-	6,6	7,9

* Der 3. Meßwert von Probe 1177-3 wird als analytischer Ausreißer gewertet und daher nicht berücksichtigt.

Dabei ergab sich eine mittlere Standardabweichung s von 6,6 Gew.-%; der relative Fehler v lag bei 7,9 %. Somit ist trotz individueller Fehlermöglichkeiten eine ausreichende Reproduzierbarkeit gegeben.

Fragt man nach der Genauigkeit des Verfahrens, so kann nur auf Literaturangaben verwiesen werden, da keine internationalen Standards zur Verfügung standen. CHESTER & ELDERFIELD (1968) haben 3 Proben aus dem südöstlichen Pazifik-Becken nördlich der AmundsenSee untersucht und den biogenen Opal-Anteil in den oberen 50 cm zu 17 %, 26 % und 67 % bestimmt. DUNBAR (1983) hat in einer leider nicht näher verifizierten antarktischen

Sedimentprobe 76 bzw. 79 Gew.-% festgestellt. DEMASTER (1981) hat unter Anwendung der hier diskutierten Verfahrenstechnik bei 9 Kernen aus dem Bereich der antarktischen Konfluenz durchschnittlich $55 \% \pm 10 \%$ ($n = 27$) biogene Kieselsäure ermittelt, WILLIAMS et al. (1985) über einen anderen Weg 65 %. Aufgrund dieser Angaben erscheinen die z.T. doch beträchtlichen Gehalte an amorpher Kieselsäure in den untersuchten Sedimenten (s. Tab. 4.7) durchaus plausibel.

Tonminerale und andere Silikatminerale sind kaum angelöst. Der dadurch verursachte Fehler ist vernachlässigbar klein. Hierzu hat DUNBAR (1983) mehrere Versuchsreihen mit Illit, Montmorillonit und Kaolinit durchgeführt und konnte zeigen, daß der in Lösung gegangene Tonmineralanteil 2 Gew.-% nicht überschreitet. Eigene mikroskopische und röntgenographische Beobachtungen bestätigen diesen Befund.

4. ERGEBNISSE

4.1. GRANULOMETRIE

Es wurden 37 Sedimentproben aus dem Untersuchungsgebiet, 3 Proben vor Kapp Norvegia (1021-1, 1024-1 und 1025-1) und 3 Kernstationen (1021-1, 224 und 278) mit zusammen 44 Einzelproben nach dem ATTERBERG-Verfahren (s. Kap. 3.1.2) gemäß der DIN-Norm 4188 getrennt. Die Korngrößenverteilung der oben genannten Proben ist im Anhang in Tabelle A3 (Oberflächensedimente) und A4 (Kernstationen) zu finden.

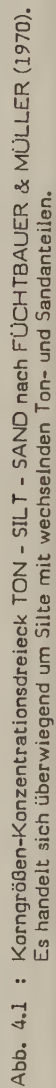
4.1.1. Oberflächensedimente

Eine Zusammenfassung der Korngrößenanalyse nach Variationsbreite, Mittelwert $\bar{x}$ und Standardabweichung s geben die Tabellen 4.1 und 4.2 wieder.

Tab. 4.1: Durchschnittliche Anteile der Ton-, Silt- und Sandfraktionen in 37 Oberflächensedimentproben des Untersuchungsgebietes.

Korngrößen- klasse	Var.-Br.	$\bar{x}$	s	n
	(Gew.-%)			
TON	1 - 58	27,0	17,2	37
SILT	39 - 77	58,6	9,9	37
SAND	1 - 46	13,9	11,9	37

Der weite Variationsbereich und die hohe Standardabweichung bei allen Korngrößenklassen in Tabelle 4.1 verdeutlichen, daß im Untersuchungsgebiet stark unterschiedliche Sedimentationsbedingungen vorliegen müssen. Im Gegensatz dazu stehen die Proben vor Kapp Norvegia (s. Tab. 4.2).



Tab. 4.2: Durchschnittliche Anteile der Ton-, Silt- und Sand-Fractionen von 3 Oberflächensedimentproben vor Kapp Norvegia.

Korngrößen- klasse	Var.-Br.	$\bar{x}$	s	n
	(Gew.-%)			
TON	48 - 55	50,3	4,0	3
SILT	41 - 49	44,0	4,4	3
SAND	3 - 11	5,7	4,6	3

Durch die Aufschlüsselung der Daten nach unterschiedlichen Sedimentparametern können geographische Bereiche mit einheitlichen Sedimentationsbedingungen herausgefiltert werden. Abbildung 4.1 zeigt, daß es sich mit Ausnahme der Proben vor Kapp Norvegia und den Oberflächensedimenten 1167-5, 1169-1, 1171-1 und 1173-6 um Silte mit wechselnden Ton- und Sandanteilen handelt. Hier deutet sich bereits an, daß zumindest für die Proben im Konzentrationsfeld "tonig-sandiger Silt" (tsSi) eine Überprägung des primären Korngrößenspektrums durch sekundäre Einflüsse (z.B. Absätze von Eisbergen) stattgefunden haben muß. Anhand der Kornsummen-darstellung (Abb. 4.4) wird auf diesen Punkt näher eingegangen. In Abbildung 4.2 zeigt sich eine schwache Abhängigkeit zwischen der Wassertiefe und dem Tonanteil.

In Abbildung 4.3 ist die flächenmäßige Verteilung der verschiedenen Sedimentklassen aufgezeigt. Die Ton-Silte und Silt-Tone sind an die Beckenstrukturen (King George-Becken und Powell-Becken etc.) oder an die Tiefsee-Ebene der Weddell-See gebunden. Dies belegen zusätzlich die Proben vor Kapp Norvegia (s. Tab. 4.2 und Abb. 4.1). Außerdem zeigt sich, daß großräumige Gebiete mit einheitlichen Sedimentationsbedingungen existieren. Im Untersuchungsgebiet steigt im allgemeinen der Tonanteil im Sediment ab einer Wassertiefe von ca. 2000 m über 25 Gew.-% an.

Aufgrund der Strömungsverhältnisse und der lateralen Korngrößenverteilungen kann ein Sedimenttransport aus der Bransfield-Straße über das Powell-Becken hinweg bis zum Inselplateau von South Orkney oder umgekehrt ausgeschlossen werden.

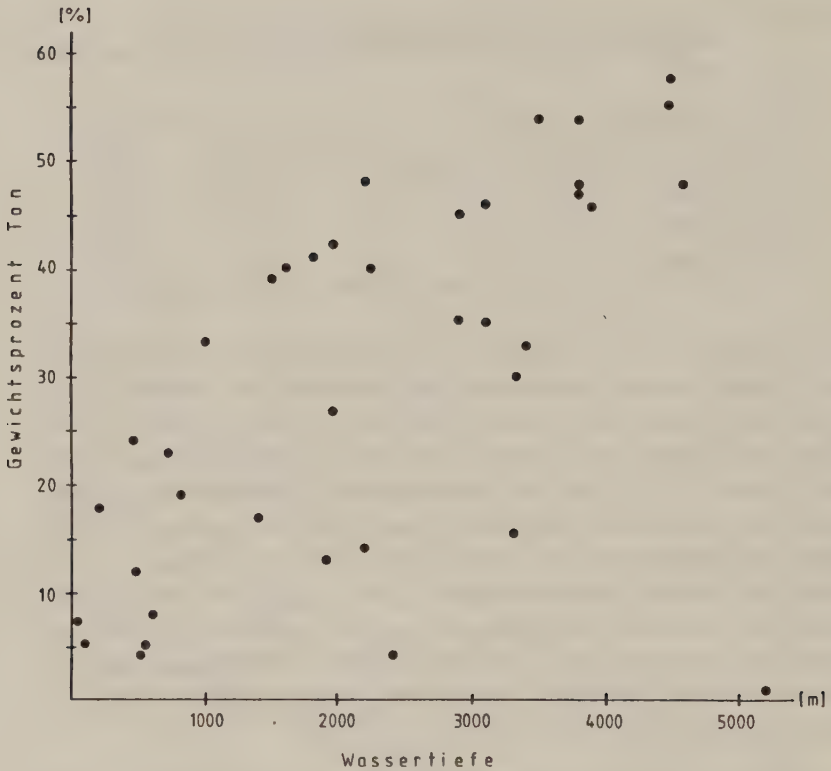


Abb. 4.2: Das Variationsdiagramm zeigt den Bezug zwischen Gewichtsanteil Ton und der Wassertiefe ($r = +0,28$, $n = 38$, $< 95\%$ Sicherheit).

Die Abhängigkeit des Tonanteils von der Wassertiefe und der Zusammenhang zwischen geographischer Lage und Korngrößenspektrum einer Probe führte zur Bildung von 6 Probengruppen. Abbildung 4.4 zeigt ihre Kornsummenbereiche.

In der Literatur wird seit langer Zeit die Korngrößenverteilung in einer Probe durch 3 Korngrößenparameter beschrieben:

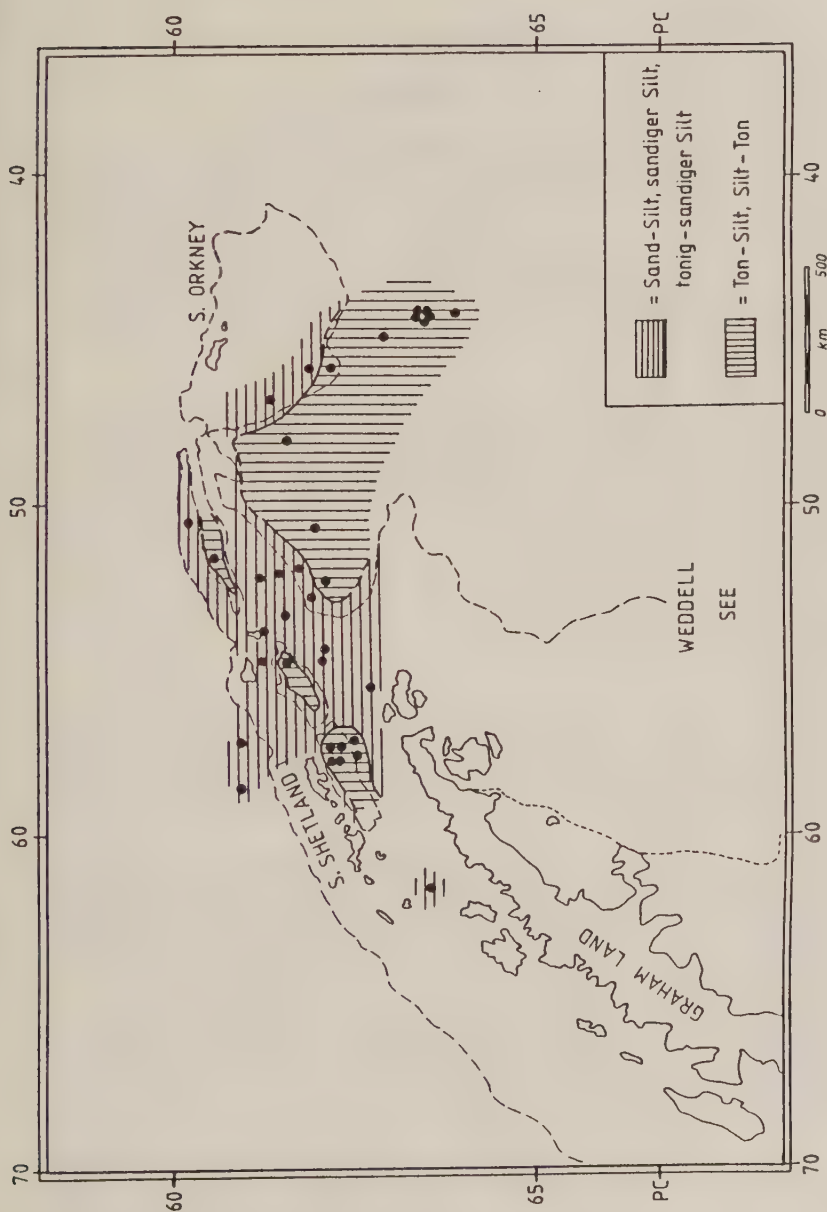


Abb. 4.3 : Laterales Verteilungsbild der Korngrößenklassen. Feinkörnige Sedimente (Ton-Silt, Silt-Ton) sind an Beckenstrukturen und große Wassertiefen gebunden.

Medianwert	$Md = Q_2$
Sortierung	$So = \sqrt{Q_3/Q_1}$
Symmetriewert	$Sk = (Q_1 + Q_3)/Q_2^2$

Die Voraussetzung zur Berechnung dieser Werte ist die Kenntnis der Quartile Q_1 (25 %), Q_2 (50 %) und Q_3 (75 %). Bei den Gruppen Weddell-See, Bransfield-Straße I, Kapp Norvegia und mit Einschränkung Powell-Becken befindet sich der 1. Quartilwert so weit unterhalb des Meßbereiches ($25 \% \ll 2 \mu m$), daß er nur größenordnungsmäßig abgeschätzt werden kann. Eine Berechnung der Sortierung und Schiefe (Symmetriewert) kann daher nicht erfolgen.

Generell sind in Abbildung 4.4 zwei Kornsummenverteilungen zu sehen. Die Proben der Gruppen Weddell-See, Powell-Becken (schraffierter Teil), Kapp Norvegia und Bransfield-Straße I repräsentieren ein ruhiges Ablagerungsmilieu. Sekundäre Einflüsse sind nicht zu erkennen. Die Kornsummenbereiche sind annähernd deckungsgleich, die einzelnen Summenkurven variieren in engen Grenzen. Im Gegensatz dazu existiert eine große Variation bei den Gruppen Bransfield-Straße II und South Orkney. Sie weisen eine mittlere bis schlechte Sortierung ($So = 3,2$ bzw. $2,7$) auf. Die bimodalen Verteilungen (zwei Maxima) belegen, daß neben der normalen Sedimentation ein weiterer Faktor in das Sedimentationsgeschehen eingegriffen hat. Hierbei ist vor allem an abschmelzende Eisberge zu denken, die auf ihrem Weg gröberes Sediment fallen lassen. Sogenannte "Eisbergfriedhöfe" sind von South Orkney bekannt.

Aus der Verschiebung der Korngrößenmaxima hin zu größeren Korngrößen kann auf eine erhöhte Transportenergie des Sedimentationsmediums geschlossen werden. Der nichtschraffierte Bereich des Powell-Beckens beinhaltet die Proben 210 und 228. Sie wurden aufgrund ihrer Wassertiefe dem Powell-Becken zugeschlagen. Ihr Kornsummenverlauf gleicht jedoch dem der Bransfield-Straße II. Ihre geographische Lage am westlichen Kontinentalhang in das Powell-Becken legt den Schluß nahe, daß hier noch der Einfluß der Bransfield-Straße vorherrschend ist.

Die Quartile als Durchschnittswerte, gemittelt über alle Proben einer Gruppe, sind als Punkte in der Abbildung 4.4 eingetragen.

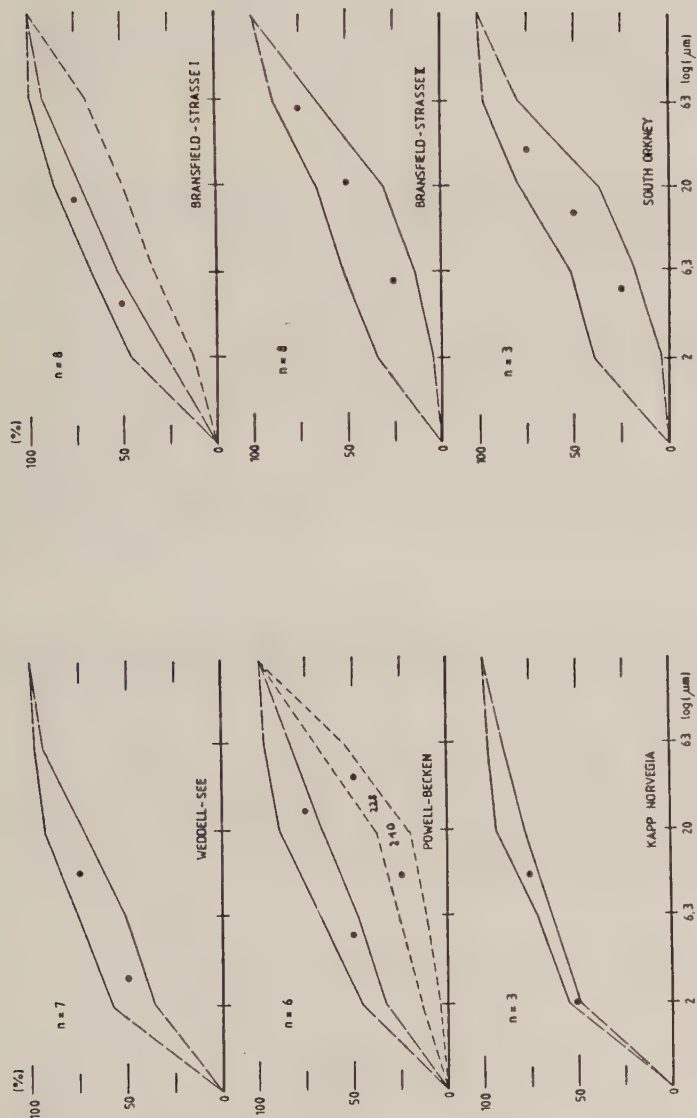


Abb. 4.4 : Kornsummenbereiche der verschiedenen Sedimentationsräume. Beide Endpunkte der Bereiche liegen außerhalb der Meßgrenzen. Sie wurden der Anschaulichkeit wegen gestrichelt angedeutet. Die vollen Kreise zeigen die Lage der Quartile, gemittelt über die jeweiligen Einzelkurven. Sie sind nur angegeben, wenn sie innerhalb der Korngrößen 2, μm bis 63 μm liegen. Vollständig gestrichelt wurden Bereiche mit untypischen Korngrößenverteilungen.

4.1.2. Kernproben

Die vertikalen Veränderungen in der Korngrößenzusammensetzung der Kernproben von Station 1021-1, 224 und 278 sind in der Tabelle A4 (s. Anhang) aufgelistet. Nachfolgende Tabelle 4.3 faßt diese Daten in statistischen Kennwerten zusammen:

Tab. 4.3: Variationsbreiten (Var.), Mittelwerte $\bar{x}$ und Standardabweichungen s der Kernproben 1021-1, 224 und 278, in Gew.-%, maximale Probentiefe X in cm.

Station 1021-1				274			278		
	Ton	Silt	Sand	Ton	Silt	Sand	Ton	Silt	Sand
Var.	23-57	32-52	4-28	37-55	34-48	4-20	30-49	50-68	1-6
$\bar{x}$	46	41	14	48	40	12	42	56	2
s	9	5	8	5	4	5	7	7	2
n	19			13			12		
X	908			648			1103		

Hierbei sind zwei Tatsachen besonders hervorzuheben:

a) Die generell niedrigen Standardabweichungen für die Ton- und Siltfraktionen können als Indiz für langwährende gleichbleibende Sedimentationsbedingungen angesehen werden. GROBE (1985) stellte u.a. detaillierte Korngrößenuntersuchungen am Kern 1021-1 an. Er konnte drei Sedimenttypen herausarbeiten, die Kälte-, Übergangs- und Wärmeperioden im Jung-Pleistozän überliefert haben. Dementsprechend können die eigenen Proben den Klimaperioden zugeordnet werden:

Warm- + Übergangs- 110, 150, 302, 362, 650, 700, 810,
zeit: 908 cm Probertiefe

Kaltzeit: 2, 48, 210, 410, 500, 550, 610,
750, 854 cm Probertiefe

Ein Vergleich der Korngrößenzusammensetzung beider Probengruppen zeigt keine signifikanten Unterschiede in der Ton- und Siltfraktion:

	<u>TON</u>	<u>SILT</u>	
Warm- + Übergangszeit:	$\bar{x} = 41$ Gew.-% $s = 12$ Gew.-%	$\bar{x} = 41$ Gew.-% $s = 5$ Gew.-%	$n = 8$
Kaltzeit:	$\bar{x} = 48$ Gew.-% $s = 7$ Gew.-%	$\bar{x} = 39$ Gew.-% $s = 4$ Gew.-%	$n = 10$

Dies bedeutet, daß die Klimaschwankungen im Jung-Pleistozän geringe bzw. keine Auswirkungen auf die Anteile der Ton- und Siltfraktion am Sediment hatten.

- b) Sehr gut ist die Obereinstimmung zwischen der Korngrößenverteilung in den Oberflächensedimenten und der durchschnittlichen Korngrößenzusammensetzung der dazugehörenden Kernproben (s. Tab. 4.4).

Dies legt den Schluß nahe, daß die heutigen ozeanischen Bedingungen das sedimentologische Geschehen der letzten 0,5 - 1 Mio. Jahre in wesentlichen Zügen widerspiegeln.

Tab. 4.4: Die Obereinstimmung zwischen der Korngrößenverteilung in den Oberflächensedimenten und der durchschnittlichen Zusammensetzung der dazugehörenden Kernproben ist sehr gut.

Station	1021-1			224			278		
	T	Si	Sa	T	Si	Sa	T	Si	Sa
Oberf.	48	41	11	45	43	12	42	56	2
Kern $\bar{x}$	46	40	14	48	40	12	42	56	2

4.2 FLUOR-GEOCHEMIE

4.2.1 Laterale Fluor-Verteilung in den Oberflächensedimenten

Es wurden 40 unbehandelte Gesamtproben der Oberflächensedimente auf ihre Fluor-Gehalte hin untersucht. Sie führen zwischen 243 und 824 ppm Fluor ($\bar{x}$ = 423 ppm, s = 122 ppm, n = 40). In Tabelle 4.5 wurden die Proben entsprechend ihrer geographischen Lage zu Gruppen zusammengefaßt. Aufgrund der granulometrischen Befunde wurden die Proben 210 und 228 zur Gruppe der Bransfield-Straße gestellt. Ihre Fluor-Gehalte unterstützen die in Kapitel 4.1.1 geäußerte Annahme, daß es sich hier nicht um Material aus dem Powell-Becken, sondern aus der Bransfield-Straße handelt.

Die Fluor-Konzentrationen sind regional unterschiedlich hoch (s. Mittelwerte der Gruppen in Tab. 4.5), jedoch innerhalb der Gruppen vergleichsweise konstant. In Verbindung mit den granulometrischen Befunden (s. Anhang: Tab. A3 und Abb. 4.4) ist zu erkennen, daß zwischen der Fluor-Konzentration in einer Gesamtprobe und ihrer Korngrößenverteilung ein Zusammenhang existiert; demnach steigt der Fluor-Gehalt mit der Zunahme des Feinkornanteils an.

4.2.2 Fluor-Verteilung in den Korngrößenfraktionen der Oberflächen-sedimente

Für das Verständnis der unterschiedlich hohen Fluor-Konzentrationen in den Gesamtproben stellt sich zunächst die Frage nach der Fluor-Verteilung in den Korngrößenfraktionen. Aus diesem Grunde wurde sie an 39 Proben untersucht. Aus den gewonnenen Daten (s. Anhang: Tab. A5) lassen sich folgende Feststellungen treffen:

- a) Generell nehmen mit steigender Korngröße die durchschnittlichen Fluor-Gehalte ab (s. Abb. 4.5).
- b) Die Differenzierung der generellen Fluor-Verteilungskurven (s. Abb. 4.5) nach einzelnen Probengruppen zeigt (s. Abb. 4.6), daß die Unterschiede im mittleren Fluor-Gehalt mit steigender Korngröße abnehmen. Sie verschwinden fast vollständig ab der Fraktion 6,3 - 20 μm .

Bransfield-Straße		Powell-Becken	
Station	Gehalt (ppm)	Station	Gehalt (ppm)
139	368	224	512
193	395	225	519
197	359	1179-1	478
210	340	1180-4	453
228	389		
240	290	$\bar{x} = 491$ ppm	
263	444	$s = 31$ ppm	
278	366	$n = 4$	
279	368		
290	461	Weddell-See	
1138-4	358		
1141-2	254	1167-5	645
1147-6	391	1168-2	573
1148-1	324	1169-1	588
1149-1	355	1170-4	530
1181-2	311	1171-1	559
1182-2	354	1173-6	595
1183-4	243	1174-2	432
1184-6	334		
1186-3	371	$\bar{x} = 560$ ppm	
1187-1	269	$s = 67$ ppm	
		$n = 7$	
$\bar{x} = 350$ ppm		South Orkney	
$s = 55$ ppm			
$n = 21$			
Drake-Straße		1176-4	340
		1177-3	409
1190-1	426	1178-4	317
1191-1	387		
		$\bar{x} = 355$ ppm	
$\bar{x} = 407$ ppm		$s = 48$ ppm	
$s = 28$ ppm		$n = 3$	
$n = 2$			
Kapp Norvegia			
1021-1	824		
1024-1	602		
1025-1	416		
$\bar{x} = 614$ ppm			
$s = 204$ ppm			
$n = 3$			

Tab. 4.5 : Fluor-Gehalte von 40 Gesamtproben. Sie wurden entsprechend ihrer geographischen Lage zu Gruppen zusammengefaßt. Innerhalb der Gruppen besitzen die Gesamtproben annähernd gleiche Fluor-Gehalte. Zwischen den Gruppen existieren signifikante Unterschiede.

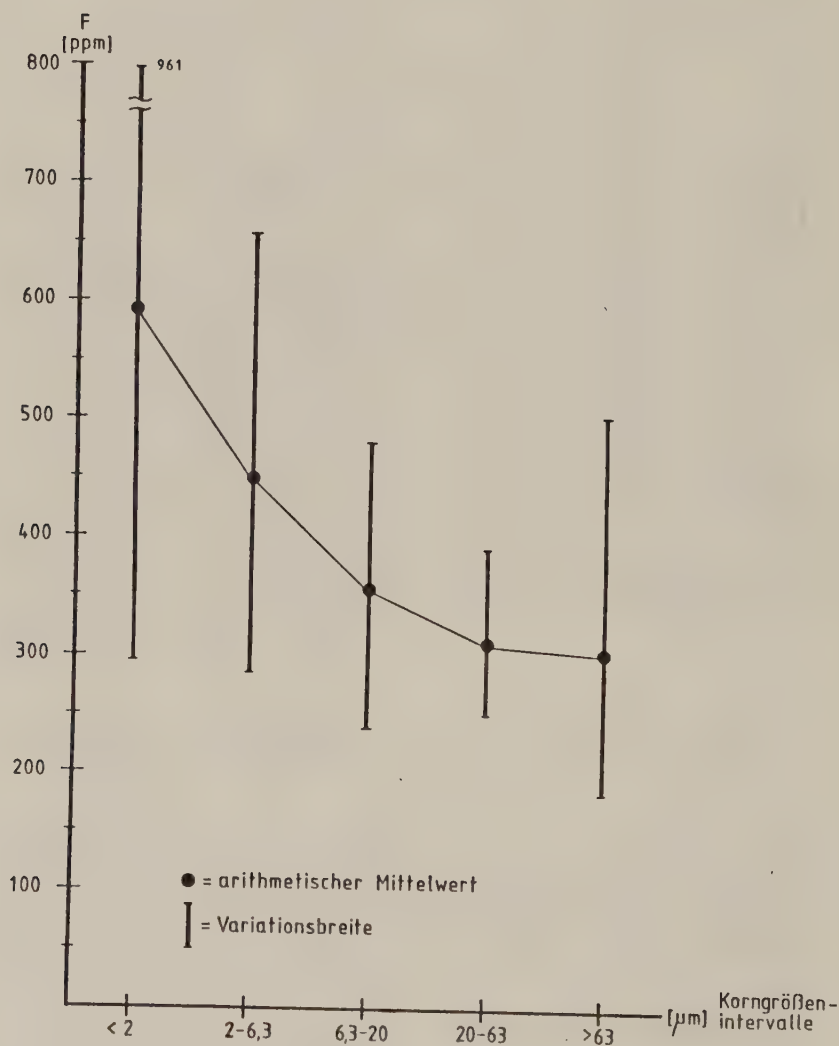


Abb. 4.5 : Mittlere Fluor-Gehalte der Korngrößenfraktionen. Generell nehmen mit steigender Korngröße die Fluor-Konzentrationen ab. Dies gilt bis $63\mu\text{m}$ auch für die Variationsbereiche.

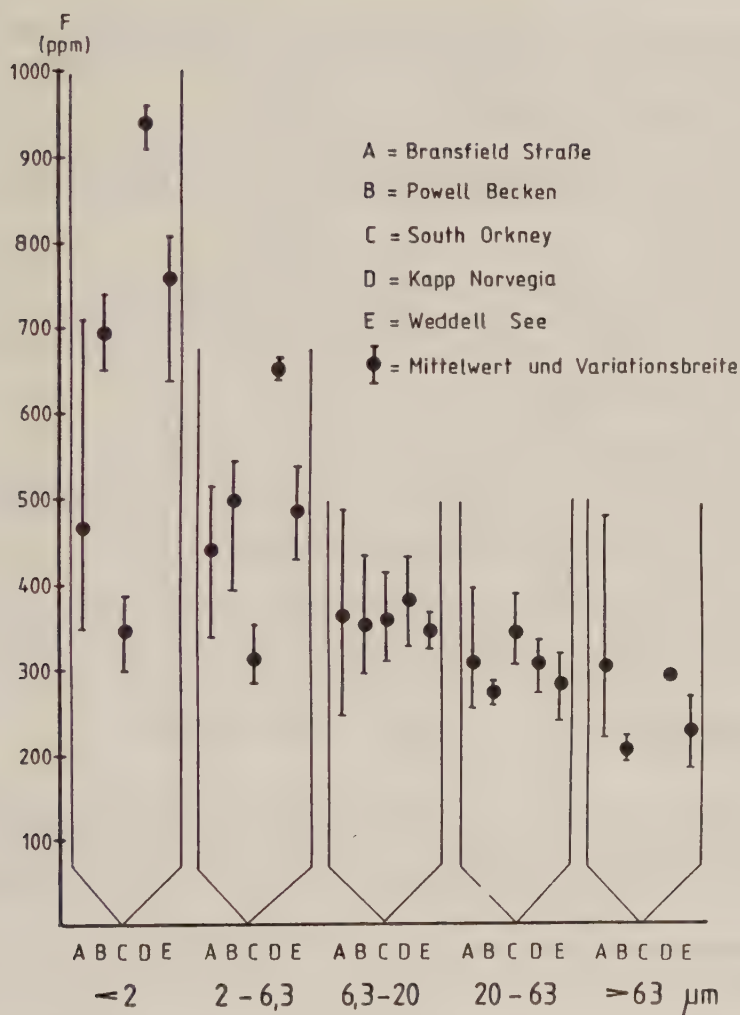


Abb. 4.6 : Mittlere Fluor-Gehalte der einzelnen Probengruppen in den Korngrößenfraktionen. Signifikante Unterschiede im Fluor-Gehalt zwischen den Gruppen existieren nur bei Korngrößen < 6,3 μm .

Entsprechend der Kurvenverläufe, also dem Verteilungsschema, kann eine eindeutige Trennung der Proben aus der Weddell-See und dem Powell-Becken nicht getroffen werden.

In Tabelle 4.6 sind die Schwankungsbreiten, Mittelwerte und Standardabweichungen für die einzelnen Gruppen und deren Korngrößenfraktionen aufgelistet.

- c) Die Fluor-Konzentrationen in der Tonfraktion sind mit der Wassertiefe korreliert (s. Abb. 4.7). Dies gilt insbesondere für Proben aus einer Wassertiefe größer 1000 m (Korrelationskoeffizient $r = +0,89$, $n = 26$, $> 99\%$ Sicherheit).

Aus den Punkten a) und b) kann der Schluß gezogen werden, daß die Konzentrationen in den Gesamtproben von zwei Faktoren kontrolliert werden: Einerseits von den Fluor-Gehalten der Ton- und Feinsiltfraktion und andererseits von deren Gewichtsanteil am Gesamtsediment.

Die bisherigen Ergebnisse der geochemischen und granulometrischen Untersuchungen erlauben es, den mittleren prozentualen Anteil jeder Fraktion an der Fluor-Gesamtkonzentration zu errechnen:

Korngrößenfraktion:	< 2	2-6,3	6,3-20	20-63	> 63 μm
F-Anteil in %	: 42	19	16	14	9

Diese Aufstellung zeigt die herausragende Bedeutung der Tonfraktion für die Höhe der Fluor-Gesamtkonzentration. Dies wird umso deutlicher, betrachtet man sich die Station 1025-1:

Korngrößenfraktion:	< 2	2-6,3	6,3-20	20-63	> 63 μm
F-Anteil in %	: 73	14	9	3	1

Hier stammt Dreiviertel (!) der Gesamtfluorkonzentration aus der Tonfraktion.

Fraktion	< 2 μ m	2 - 6,3 μ m	6,3 - 20 μ m	20 - 63 μ m	> 63 μ m
Bransfield-Straße					
Bereich	349-715	338-530	237-483	254-391	220-478
$\bar{x}$	469	436	362	308	309
s	80	59	57	37	71
n	19	20	20	20	18
Powell-Becken					
Bereich	649-732	390-542	289-427	255-276	191-224
$\bar{x}$	690	490	350	270	206
s	46	69	57	10	17
n	4	4	4	4	3
South Orkney Plateau					
Bereich	297-381	285-351	318-415	301-384	-
$\bar{x}$	344	316	355	335	-
s	43	33	53	44	-
n	3	3	3	3	-
Weddell-See					
Bereich	632-801	424-533	324-368	241-320	183-272
$\bar{x}$	760	481	342	279	228
s	59	40	14	31	63
n	7	7	7	7	2
Kapp Norvegia					
Bereich	913-961	642-661	326-430	270-332	295
$\bar{x}$	937	652	378	301	-
s	34	13	74	44	-
n	2	2	2	2	1

Tab. 4.6 : Fluor-Gehalte (ppm) der Korngrößenfraktionen, zusammengefaßt nach Probengruppen (s. Tab. 4.5).

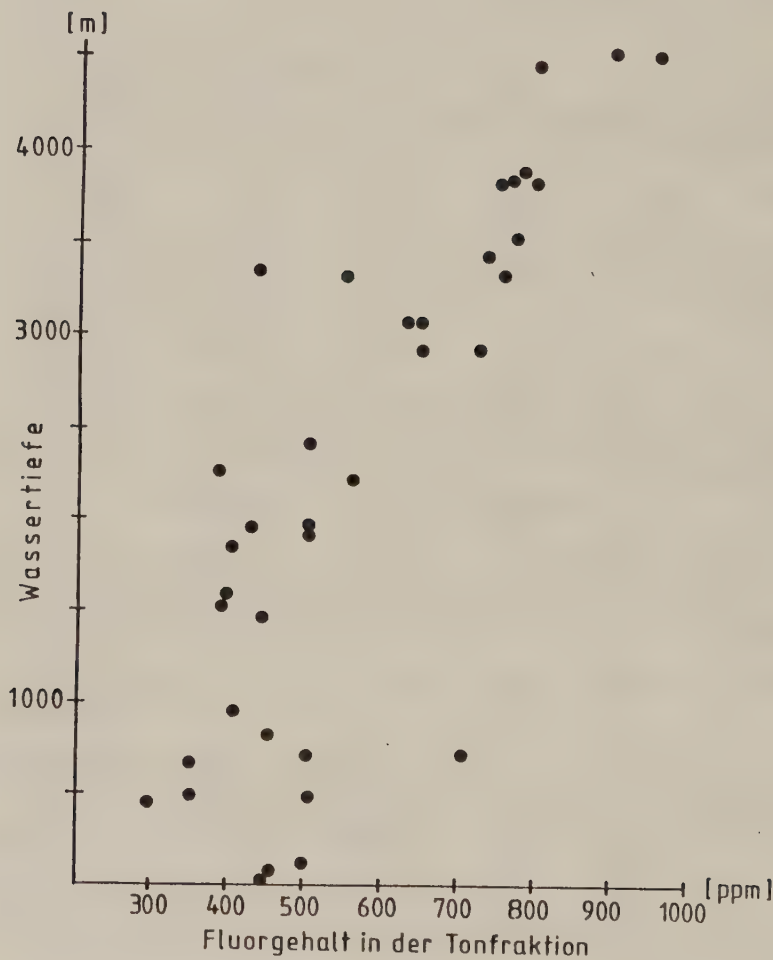


Abb. 4.7 : Fluor-Gehalte der Tonfraktion in Abhängigkeit von der Wassertiefe. Generell steigen die Fluor-Konzentration mit der Wassertiefe an. Dies gilt vor allem ab 1000 m Wassertiefe. Der Korrelationskoeffizient r beträgt $+0,89$ ($n = 26, > 99\%$ Sicherheit).

An diese Ergebnisse schließt sich sofort die Frage nach dem Mechanismus an, der die hohen Fluor-Gehalte in der Tonfraktion (im Vergleich zur Feinsandfraktion) verursacht. Die bei einer Messung bestimmte Konzentration eines Elementes in bzw. an einer Probe kann als Summe zweier Konzentrationskomponenten aufgefaßt werden - einem volumenbezogenen und einem oberflächenbezogenen Anteil. Beide Komponenten unterscheiden sich darin, daß der volumenkorrelierte Anteil unabhängig von der Korngröße ist, während sich der oberflächenkorrelierte Anteil logarithmisch gegenläufig zur Korngröße verhält. Dies erklärt folgendes Beispiel: Von einem idealen kubischen Mineral sei bekannt, daß es 1000 ppm Fluor besitzt. Davon sollen 990 ppm in das Mineral eingebaut und 10 ppm an die Oberfläche angelagert sein. Halbiert man nun jede Seite des Würfels, erhält man 8 kleine Würfel, die zusammengenommen immer noch 990 ppm F eingebaut haben. Die Oberfläche aller 8 Würfel hat sich jedoch verdoppelt und damit bei gleicher Oberflächenbelegung auch die oberflächenkorrelierte Konzentration. Das ursprüngliche Verhältnis von 99:1 hat sich auf 98:2 verringert. Wird dieser Vorgang n-mal wiederholt, erhöht sich der oberflächenkorrelierte Fluor-Anteil um das 2^n -fache. EBERHARDT et al. (1972) haben diese Überlegung erstmals bei Untersuchungen an Mondgesteinen angewendet und in folgender Formel zusammengefaßt:

$$C(X, d_o) = C_{X, d_o} \left(\frac{d}{d_o} \right)^{-nX}$$

- $C(X, d_o)$ = Konzentration C eines Elementes X in einer willkürlichen Referenzkorngröße d_o
 d = beliebige andere Korngröße
 nX = Steigung der Funktion in einer $\log C / \log d$ Darstellung

Dies bedeutet in Worten, daß im idealen Fall (bei konstantem Volumenanteil und reiner Oberflächenabhängigkeit) in der $\log C / \log d$ -Darstellung eine Gerade mit Steigung -1 vorliegt. Dieser Sachverhalt wurde für die Probengruppe der Weddell-See, des Powell-Beckens und Kapp Norwegias überprüft und in Abbildung 4.8 dargestellt. Zuerst wurden anhand der Kornsummenkurven die Medianwerte (Q_2) als repräsentative Korngröße für

jedes Korngrößenintervall bestimmt. Dann wurden die Fluor-Gehalte der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ als konstante Volumenkomponente von den gemessenen Konzentrationen jeder Fraktion subtrahiert. Diese errechneten Gehalte stellen den oberflächenkorrelierten Anteil dar und wurden gegen die jeweiligen Medianwerte angetragen. Für die Weddell-See und das Powell-Becken ergeben sich annähernd lineare Kurvenverläufe mit einer Steigung von $-0,65$ bzw. $-0,57$. Das Kurvenbild von Kapp Norvegia wird im Siltbereich durch eine Steigung von $-1,01$ und im Tonbereich von $-0,49$ bestimmt. Für die, von -1 nach oben abweichenden Funktionssteigungen können folgende Gründe verantwortlich sein:

1. Die Oberflächenbesetzung der Minerale nimmt mit fallender Korngröße ab.

Dies kann durch ein Defizit an Fluor im umgebenden Medium bedingt sein (Stichwort: Konzentrationsgefälle) oder diagenetische Vorgänge entziehen das adsorbierte Fluor den Mineraloberflächen (als Anion kann es nur in Form von Hydraten und Komplexen, z.B. FeF_6^{3-} , AlF_6^{3-} oder BF_4^- , an den Tonmineraloberflächen angelagert sein).

2. Der volumenbezogene Anteil ist nicht über alle Korngrößen konstant und ändert sich mit wechselnder Mineralzusammensetzung.

Innerhalb des untersuchten Korngrößenbereichs markiert die Korngröße $6,3 \mu\text{m}$ den Übergangsbereich von einem tonmineral- zu einem detritisch-mineralorientierten Stoffbestand. Wäre die Fluor-Konzentration im Gitter der Tonminerale höher als in den detritischen Mineralphasen der gröberen Fraktionen, würde dies bei gleicher Oberflächenbesetzung einen Anstieg der Funktion im Bereich $3,5 \mu\text{m}$ und $11,0 \mu\text{m}$ (= die Q_2 -Korngrößen der Fraktionen $2-6,3 \mu\text{m}$ und $6,3-20 \mu\text{m}$) bedeuten. Dies trifft auf keinen Fall für die Kurvenverläufe des Powell-Beckens und Kapp Norvegas zu. Für die Proben der Weddell-See deutet sich dieser Fall an. Hier läge die Konzentrationszunahme der Volumenkomponente in der Tonfraktion ($< 6,3 \mu\text{m}$) bei ca. 23 ppm .

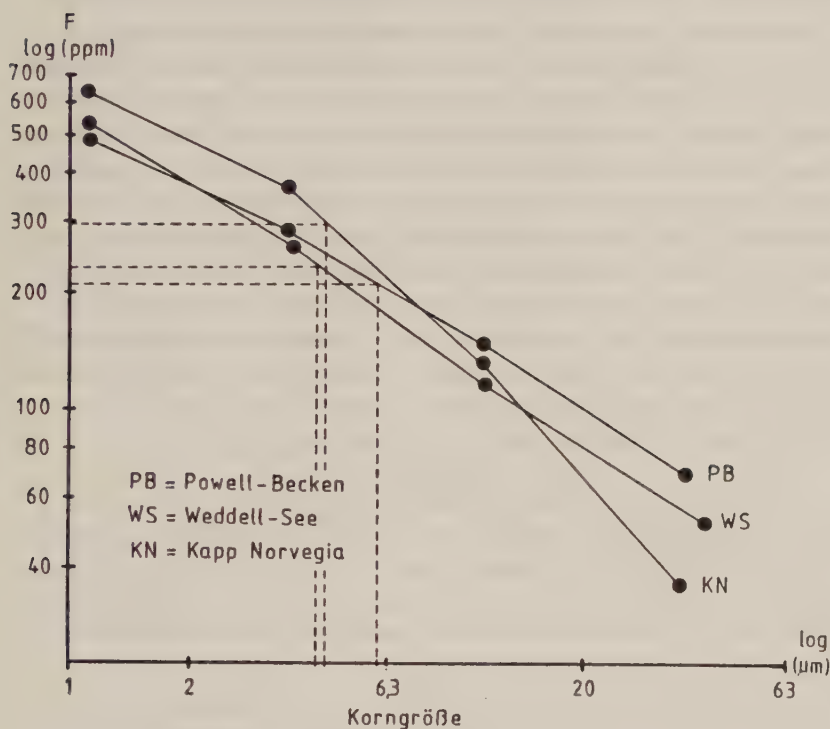


Abb. 4.8 : Oberflächenbezogener Fluor-Anteil in Abhängigkeit von der Korngröße, dargestellt an den Probengruppen Weddell-See, Powell-Becken und Kapp Norvegia. Die Funktionen der Weddell-See und des Powell-Beckens zeigen einen annähernd linearen Verlauf mit einer Steigung von $-0,65$ (Weddell-See) bzw. $-0,57$ (Powell-Becken). Die Kurve von Kapp Norvegia steigt mit einer Steigung von $-1,01$ im Bereich 3 bis $33 \mu\text{m}$ im Bereich $< 3 \mu\text{m}$ mit $-0,47$. Die gestrichelten Kurven zeigen die Korngrößen an, bei denen der oberflächenkorrelierte Anteil gleich dem volumenkorrelierten ist. Dies ist bei den Proben der Weddell-See bei $4,2 \mu\text{m}$, bei dem Powell-Becken bei $6,0 \mu\text{m}$ und bei Kapp Norvegia bei $4,4 \mu\text{m}$ der Fall.

Bei Abnahme der volumenbezogene Fluorkonzentration nimmt auch die Steigung der Geraden ab. Die Kurven von Powell-Becken und Kapp Norvegia haben über den gesamten Korngrößenbereich einen konvexen Verlauf ($\text{Radius}_{\text{PB}} \gg \text{Radius}_{\text{KN}}$). Dies wäre, vor allem bei der Kurve Kapp Norvegas, einer positiv korngrößenkorrelierten Abnahme der Fluorkonzentration im Gitter gleichzusetzen. Sie würde zwischen den Fraktionen 20-63 μm und 6,3-20 μm ca. 140 ppm und zwischen 6,3-20 μm und 2-6,3 μm weitere 360 ppm betragen. Dies ist nicht möglich, da der Fluor-Gehalt der Feinsandfraktion (als konstante Volumenkomponente) nur 295 ppm beträgt. Demzufolge müssen für diesen Kurvenverlauf noch weitere Faktoren verantwortlich sein. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß keine eindeutigen und signifikanten Hinweise dafür vorliegen, daß die volumenkorrelierte Fluor-Komponente sich über den gesamten Korngrößenbereich wesentlich verändert. Dies gilt speziell für die Proben der Weddell-See und des Powell-Beckens.

Wenn, wie die Überlegungen gezeigt haben, der volumenkorrelierte Fluor-Anteil der Weddell-See und Powell-Becken Proben über den gesamten Korngrößenmeßbereich keine bzw. vernachlässigbare Veränderungen erfahren hat, ist der Grund der geringen Funktionssteigungen (> -1) in der oberflächenkorrelierten Fluor-Komponente zu suchen. Berücksichtigt man außerdem den annähernd linearen Verlauf beider Kurven, so muß nach einer Erklärung gesucht werden, die unabhängig von Korngröße und Mineralphase auf die gesamte Probe gleichermaßen zutrifft. Dies könnten Veränderungen in der Fluor-Konzentration durch die Probenahme, die Probetrocknung und die Korngröbentrennung sein.

Bei der Probenahme erfährt das Sediment und sein Porenwasser eine Druckerniedrigung und eine Temperaturerhöhung. Da "in situ" Messungen am Meeresboden nicht durchgeführt werden können, liegen bisher keine konkreten Anhaltspunkte dafür vor, daß die veränderten Umweltbedingungen ($\Delta T = \text{max. } 15\text{-}20^\circ\text{C}$, $\Delta p = \text{max. } 440 \text{ atm}$) einen wesentlichen Einfluß auf die Menge des adsorptiv gebundenen Fluors ausüben. Eigene Untersuchungen an Proben, die bei Raumtemperatur und im Trockenschrank bei 50-60°C schonend getrocknet wurden, erbrachten keinen meßbaren (innerhalb der Meßgenauigkeit liegenden) Fluor-Verlust im Trockenschrank. Dies bedeutet

nicht, daß die Probe beim Austrocknen (= Raumtemperatur) prinzipiell keine Veränderung im primären Fluor-Gehalt erfährt, jedoch kann dies mit den vorhandenen Mitteln experimentell nicht nachgewiesen werden. Bei der Korngrößentrennung nach ATTERBERG wird das Probengut in H_2O dest. geschlämmt. Es besteht demzufolge u.a. für das Element Fluor ein starkes Konzentrationsgefälle zwischen den Mineraloberflächen und dem destillierten Wasser. Aus diesem Grund geht bei jedem Schlämmvorgang mit frischem H_2O dest. ein gewisser Betrag an Fluor von den Oberflächen der festen Phasen auf die Flüssigkeit über. Ein Vergleich der Fluor-Gehalte von unbehandelten Weddell-See- und Powell-Becken-Gesamtproben zu deren Bilanz, errechnet aus der Korngrößenverteilung und den Fluor-Gehalten der Einzelfraktionen, zeigt generell 3-5 % höhere Gehalte in den unbehandelten Gesamtproben.

	F-Gehalt der Gesamtprobe (ppm)		
	$\bar{x}$ gemessen	$\bar{x}$ errechnet	Differenz (%)
Weddell-See :	582	558	5
Powell-Becken:	491	479	3

Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 4.8 errechnet sich eine über alle Korngrößen konstante Oberflächenbelegung von 65 % (Weddell-See) bzw. 57 % (Powell-Becken). Nach der Formel:

$$V_o = \frac{\sum_{i=1}^k (C_{Fi} - VK) G_{Fi}}{M}$$

- V_o = Oberflächenkorrelierter Verlust der Gesamtprobe
 C_{Fi} = Fluor-Konzentration C der i-ten Fraktion F (< 2 μm , 2-6,3 μm , 6,3-20 μm , 20-63 μm)
VK = konstanter Volumenanteil von Fluor (= Fluor-Gehalt der > 63 μm Fraktion)
 G_{Fi} = Prozentualer Gewichtsanteil der i-ten Fraktion
M = Prozentsatz der Minderbelegung

errechnet sich theoretisch für die Proben der Weddell-See ein mittlerer oberflächenkorrelierter Fluor-Verlust für die Gesamtproben von 18,1 %, bei den Powell-Becken Proben von 20,6 %. Der praktisch ermittelte Fluor-Verlust von 3-5 % läßt den Schluß zu, daß noch weitere Faktoren die Steigung > -1 der Funktion mit beeinflussen, deren Art und Größenordnung jedoch nicht eindeutig erklärt werden kann. In den folgenden Aufstellungen sind die wichtigsten Parameter zusammengefaßt.

<u>Weddell-See</u>	< 2	2-6,3	6,3-20	20-63	> 63	μm
Fluor-Gehalt $\bar{x}$	760	481	342	279	228	ppm
Oberflächenkorr. Fluor-Anteil	70,0	52,6	33,3	18,3	-	%
bezogen auf die Gesamtprobe	34,1	9,0	6,3	2,2	-	%

Insgesamt 51,6 % des Fluors einer Gesamtprobe sind im Mittel oberflächenkorreliert. Bei einer Oberflächenbesetzung von 65 % errechnet sich theoretisch ein Minderbefund von 18,1 %.

<u>Powell-Becken</u>	< 2	2-6,3	6,3-20	20-63	> 63	μm
Fluor-Gehalt $\bar{x}$	690	490	350	270	206	ppm
Oberflächenkorr. Fluor-Anteil	70,1	58,0	41,1	23,7	-	%
bezogen auf die Gesamtprobe	27,9	9,3	7,7	3,0	-	%

Insgesamt 47,9 % des Fluors einer Gesamtprobe sind im Mittel oberflächenkorreliert. Bei einer Oberflächenbesetzung von 57 % errechnet sich theoretisch ein Minderbefund von 20,6 %.

In Abbildung 4.8 sind die Korngrößen ermittelt worden, bei denen das Verhältnis volumenkorrelierter Anteil zu oberflächenkorreliertem Anteil gleich 1:1 ist (gestrichelte Linien). Für die Proben der Weddell-See trifft dies bei der Korngröße 4,2 μm , beim Powell-Becken bei 6,0 μm und bei Kapp Norvegia bei 4,4 μm zu; d.h. rechts von diesen Korngrößen liegt ein überwiegend volumenkorrelierter Fluor-Gehalt vor, links ein maßgeblich oberflächenkorrelierter.

Station	Gewichtsanteil (Gew.-%)		Fluor-Gehalt (ppm)		
	krist.	amorph	krist.	amorph	Ges.Pr.*
189	72	28	487	167	503
193	92	8	539	242	469
224	91	9	525	499	633
225	79	21	588	359	649
228	89	11	493	235	561
278	64	36	525	71	544
290	97	3	586	844	415
1138-4	69	31	425	51	424
1141-2	75	25	437	90	439
1147-6	64	36	562	64	387
1148-1	54	46	501	52	440
1149-1	66	34	471	53	438
1167-5	83	17	850	375	801
1168-2	92	8	798	318	788
1169-1	93	7	568	389	769
1170-4	92	8	710	389	755
1171-1	94	6	648	458	797
1173-6	96	4	712	410	779
1174-2	84	16	784	123	632
1176-4	31	69	756	15	381
1177-3	17	83	-	28	297
1178-4	48	52	-	83	354
1179-1	93	7	728	362	652
1180-4	94	6	921	483	732
1181-2	74	26	331	97	447
1182-2	79	21	806	102	497
1183-4	94	6	663	331	507
1184-6	65	35	517	64	405
1186-3	75	25	580	101	506
1187-1	64	36	465	95	393
1190-1	93	7	696	361	550
1191-1	23	77	-	-	-
1021-1	93	7	740	595	997
1024-1	85	15	620	275	913
1025-1	65	35	834	139	916

* Gesamtprobe der Tonfraktion

Tab. 4.7 : Prozentuale Gewichtsanteile der kristallinen und amorphen Komponenten in der Tonfraktion, ihre Fluor-Gehalte, die gemessenen Fluor-Konzentrationen für die Tonfraktion.

4.2.3 Petrographische Bestandteile der Tonfraktion und ihre Fluor-Gehalte

Da gezeigt werden konnte, daß die Tonfraktion der Hauptlieferant für das Fluor in der Gesamtprobe ist (s. oben), wurde sie petrographisch und geochemisch detailliert untersucht. Dabei standen zwei Fragen im Vordergrund:

- a) Welche petrographischen Charakteristika bestimmen ihre Zusammensetzung?
- b) Wie stehen sie im Zusammenhang mit der Fluor-Konzentration in der Tonfraktion?

Zur Beantwortung der Frage a) wurden zunächst Röntgendiffraktogramme angefertigt, die Auskunft über die petrographische Zusammensetzung der Tonfraktion gaben. Dabei stellte sich heraus, daß prinzipiell zwei Phasen am Aufbau der Tone beteiligt sind: Es handelt sich hierbei um eine kristalline Komponente, die im folgenden stets detritische Mineralkörner, Tonminerale und authigene Mineralneubildungen zusammenfaßt (eine eingehende Beschreibung erfolgt in Kap. 4.6), und eine amorphe bzw. niedrig-kristalline Kieselsäure-Komponente, die im wesentlichen aus der Gesamtheit des biogenen Opals (vorwiegend Diatomeenskelette, untergeordnet Schwammnadeln und Radiolarienskelette) und vulkanischen Glasbruchstücken aufgebaut ist.

Um Frage b) beantworten zu können, wurden beide Komponenten auf chemischem Wege getrennt (s. Kap. 3.3) und anschließend gemessen.

4.2.3.1 Fluor-Gehalte in der kristallinen Komponente

Die Meßergebnisse der kristallinen Komponente sind in Tabelle 4.7 aufgelistet und offenbaren eine systematische Verteilung. Faßt man diese Daten (in Gruppen geographisch-ozeanographischer Räume: Bransfield-Straße, Drake-Straße, Kapp Norvegia, Powell-Becken, Weddell-See und South Orkney-Gebiet) (vgl. Tab. 4.5) zusammen, erhält man folgende statistische Werte:

Tab. 4.8: Mittlere F-Gehalte der kristallinen Komponente, aufgeschlüsselt nach Probengruppen (s. Tab. 4.5).

Probengruppe	$\bar{x}$	s	n
	(ppm)		
Bransfield-Straße 1	511	120	11
Bransfield-Straße 2	554	73	5
Powell-Becken 3	557	45	2
Powell-Becken 4	825	136	2
Weddell-See	724	96	7
South Orkney-Plateau	756	-	1
Kapp Norvegia	731	107	3
Drake-Straße	696	-	1

Bransfield-Straße 1 : 278, 1138-4, 1141-2, 1147-6, 1148-1, 1149-1,
1181-2, 1182-2, 1184-6, 1186-3, 1187-1
Bransfield-Straße 2 : 189, 193, 228, 290, 1183-4
Powell-Becken 3 : 224, 225
Powell-Becken 4 : 1179-1, 1180-4

Die Proben der Bransfield-Straße (1+2) und des Powell-Beckens (3) führen im Durchschnitt 541 ppm Fluor. Damit liegen ihre Gehalte signifikant unter den Konzentrationen der restlichen Probengruppen ($\bar{x}$ = 746 ppm F, s. Abb. 4.9).

Die Proben aus der Bransfield-Straße wurden unterteilt, da Unterschiede in den Fluor-Konzentrationen ihrer amorphen Komponenten festgestellt wurden. Diese existieren jedoch nicht im kristallinen Anteil. Dagegen können die Sedimente des Powell-Beckens differenziert werden. Die Proben 224 und 225 korrespondieren mit denen der Bransfield-Straße, die Proben 1179-1 und 1180-4 aus dem zentralen Powell-Becken mit denen der Weddell-See, Kapp Norvegas und South Orkneys. Die geographische Position der Stationen 224 und 225, am Fuße des westlichen Kontinentalhanges, und ihre Fluor-Gehalte in der kristallinen Komponente deuten auf einen Sedimenteintrag aus der Bransfield-Straße in das westliche Powell-Becken hin. Da diese Proben in der Nähe der Stationen 210 und 228 liegen, wird dieser Befund durch die Ergebnisse der Granulometrie (s. Kap. 4.1.1) unterstützt, die eine Verschiebung der Korngrößenmaxima hin zu größeren Korngrößen und damit erhöhte Transportenergie zeigen.

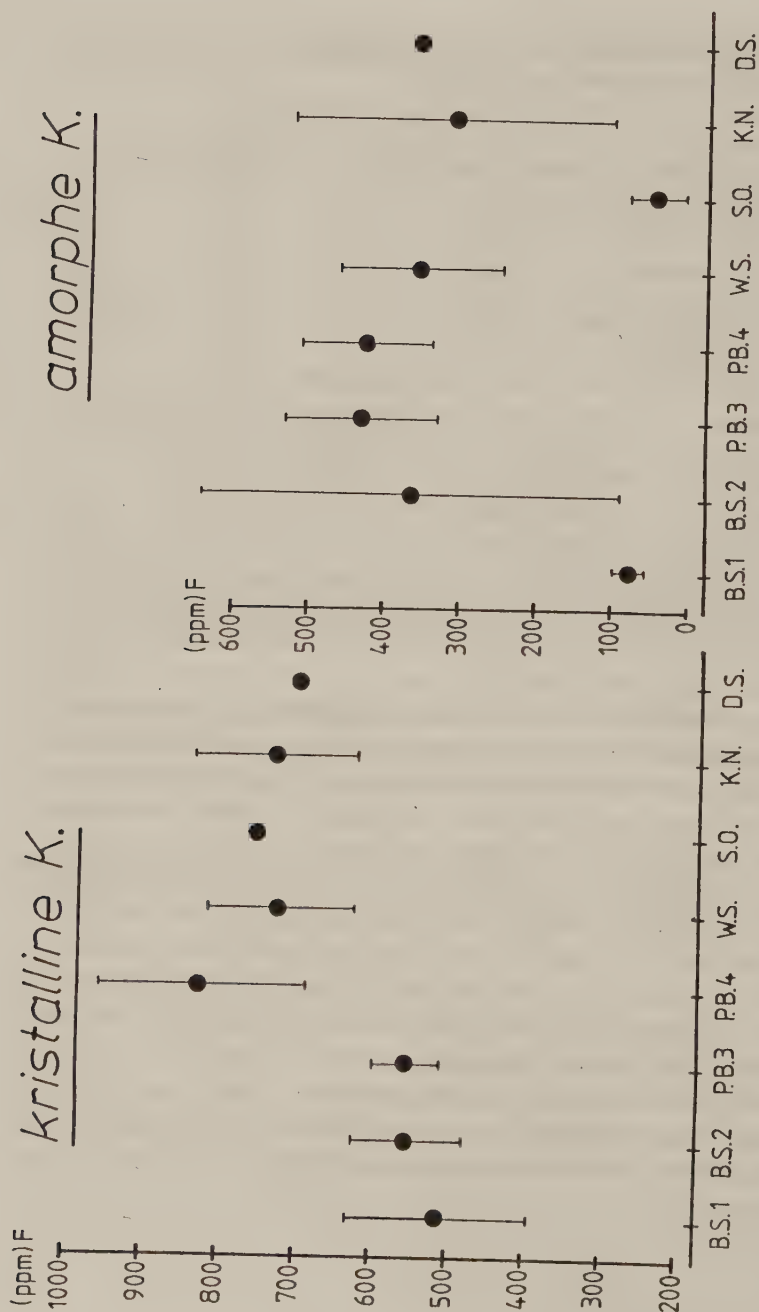


Abb. 4.9 : Fluor-Gehalte der kristallinen und amorphen Komponente in den Probangruppen (s. auch Tab. 4.8 und 4.9).
Die Proben der Bransfield-Straße führen signifikant geringere Fluor-Gehalte als die restlichen Proben.
Die amorphe Komponente folgt diesem Verteilungsschema nicht. Sie ist vom biogenen Opal-Gehalt abhängig.

4.2.3.2 Fluor-Gehalte in der amorphen Komponente

Analog der Fluor-Gehalte in der kristallinen Komponente ergeben sich für die amorphe Komponente der gleichen Probengruppen folgende statistische Kennzahlen:

Tab. 4.9: Mittlere F-Gehalte der amorphen Komponente, aufgeschlüsselt nach Probengruppen (s. Tab. 4.5).

Probengruppe	$\bar{x}$	s	n
	(ppm)		
Bransfield-Straße 1	76	21	11
Bransfield-Straße 2	364	275	5
Powell-Becken 1	429	99	2
Powell-Becken 2	423	86	2
Weddell-See	352	109	7
South Orkney-Plateau	42	36	3
Kapp Norvegia	312	212	3
Drake-Straße	361	-	1

Während bei den Gruppen Bransfield-Straße 1 und South Orkney Gehalte unter 100 ppm F gemessen wurden, liegen alle anderen Proben zwischen 300 und 400 ppm (s. Abb. 4.9). Trotz der z.T. beträchtlichen Standardabweichungen kann eine eindeutige Trennung vollzogen werden. Sie ist begründet in der unterschiedlichen Zusammensetzung der amorphen Phase.

Die amorphe Komponente setzt sich aus biogenem Opal und vulkanischen Gläsern zusammen (vgl. Kap. 4.2.3). Der unterschiedliche Gehalt wird daher durch varifizierende Anteile der beiden Kompartimente verursacht. Für eine Bilanzierung war es daher notwendig, den Anteil beider Partner am Fluor-Haushalt der amorphen Komponente zu bestimmen.

a) Fluor-Gehalte in vulkanischen Gläsern

Aus der Fraktion 63 bis 100 μm der Probe 1182-2 wurden vulkanische Glasbruchstücke unter dem Stereomikroskop handverlesen und folgendermaßen getrennt:

Weißes Glas: rein weiße Farbe, mit zahlreichen kleinen Blasenhöhlräumen, meist langgestrecktes flaseriges Aussehen, ohne Einschlüsse.

Braunes Glas: gelblich-eierschalenfarbig über honigbraun bis dunkelbraun, wenige zumeist große, offene Blasenhöhlräume, Oberflächen stark reflektierend, selten Einschlüsse.

Schwarzes Glas: schwarze Farbe, kaum oder nicht reflektierende Oberflächen, kubische bis kugelige Gestalt, zahlreiche kleinste Entgasungshöhlräume, sehr viele Mineraleinschlüsse, fast ausschließlich Plagioklas.

Aufgrund der zu erwartenden hohen Fluor-Gehalte mußten von jeder Gruppe "nur" ca. 200-250 mg Glas isoliert werden. Dies entspricht ungefähr 10 000 Einzelkörnern, die zweimal handsortiert und in einem weiteren Arbeitsgang nach Gruppen separiert wurden.

Die Reinheit der Fraktionen und die Anwesenheit von Einschlüssen in der weißen und braunen Glasfraktion wurde zuerst unter dem Polarisationsmikroskop und dann mit dem Röntgendiffraktometer überprüft. Gläser mit Einschlüssen wurden, soweit kenntlich, aussortiert. Die anschließenden Messungen erbrachten folgende Ergebnisse:

Gruppe	F-Gehalt (ppm)	Gewichtsanteil (%)
Weißes Glas	3758	15
Braunes Glas	1945	50
Schwarzes Glas	1688	35

Faßt man diese Daten zusammen, so errechnen sich 2125 ppm F als Konzentration für die Gesamtglasfraktion.

b) Biogener Opal

Der biogene Opal besteht im Untersuchungsgebiet zu mehr als 95 % aus Diatomeenskeletten. Es handelt sich um die Arten Nitzschida cylindrus und pseudonana, Thalassiosira perpusilla, Tropidoneis elegans und glacialis, Corethron vladiviae, Actinocyclus actinocylus und Coscinadisa (Ger-sonde, mündl. Mitt., 1985). Sporadisch treten kieselige Schwammnadeln auf, in einem einzigen Fall konnte ein Radiolarienskelett identifiziert werden. Für den biogenen Opal wurde ein Fluor-Gehalt von 15 ppm ermittelt. Obwohl dieser Wert in einem Bereich schlechter Reproduzierbarkeit liegt (s. Kap. 3.2.1.3), steht er in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben in CARPENTER (1969) und KORITNIG (in Wedepohl 1974), die Gehalte von < 5 ppm bis 50 ppm angeben.

Aufgrund der Ergebnisse aus a) und b) ist es möglich, eine Aussage über die Gewichtsanteile beider Phasen an der amorphen Komponente zu machen. Darüber hinaus kann in Verbindung mit den Befunden aus Kapitel 4.4 (Gewichtsanteile der amorphen Kieselsäure-Komponente an der Tonfraktion, s. auch Tab. 4.7) der prozentuale Gewichtsanteil der Glas- bzw. Opalphase an der Tonfraktion berechnet werden (s. Tab. 4.10).

Wie der Tabelle 4.10 zu entnehmen ist, findet sich in allen Tonfraktionen ein annähernd konstanter Anteil von 1-3 Gew.-% vulkanischem Glas. Das bedeutet, daß die Fluor-Konzentration der amorphen Komponente durch den Gewichtsanteil der Kiesel skelette in dem Sinne gesteuert wird, daß der biogene Opal die vulkanische Glasfraktion "verdünnt" und den Fluor-Gehalt herabsetzt. Dies äußert sich in einer ausgezeichneten Korrelation ($r = -0,76$, $n = 34$, > 99 % Sicherheit) zwischen dem Fluor-Gehalt der amorphen Komponente und ihrem prozentualen Gewichtsanteil an der Tonfraktion (bei konstantem Glasanteil) und erklärt sowohl die unterschiedlich hohen Gehalte der Gruppen Bransfield-Straße 1 ($\bar{x} = 33,5$ Gew.-% amorphe Komponente) und 2 ($\bar{x} = 11,8$ Gew.-%), als auch die annähernd gleichen Fluor-Konzentrationen bei den Gruppen Powell-Becken 3 ($\bar{x} = 11,0$ Gew.-%) und 4 ($\bar{x} = 6,5$ Gew.-% mit 1 Gew.-% geringerem Glasanteil) (s. Abb. 4.9: amorphe K.). Außerdem kann festgestellt werden, daß die Fluor-Gehalte der amorphen und kristallinen Komponente voneinander unabhängig sind, da in Abbildung 4.9 keine gegenseitigen Abhängigkeiten zu erkennen sind.

Tab. 4.10: Prozentualer Gewichtsanteil des biogenen Opals und der vulkanischen Gläser an der amorphen Komponente und der Tonfraktion.

Probengruppe	K _{am} ¹	Opal ² (Gew.-%)	Glas ²	Glas ³	n
Bransfield-Str. 1	33,5	97	3	1	11
Bransfield-Str. 2	11,8	83	17	2	5
Powell-Becken 3	11,0	80	20	2	2
Powell-Becken 4	6,5	81	19	1	2
Weddell-See	9,6	84	16	2	7
South Orkney	68,0	99	1	1	3
Kapp Norvegia	19,0	86	14	3	3
Drake Straße	7,0	84	16	1	1

- 1 Gewichtsanteil der amorphen Komponente an der Gesamt-Tonfraktion (s. Kap. 4.4)
- 2 Gewichtsanteil biogenen Opals und vulkanischer Gläsern an der amorphen Komponente (= 100 %)
- 3 Gewichtsanteil vulkanischer Gläser an der Gesamt-Tonfraktion

Bei der Berechnung der Tabelle 4.10 wurden zwei Bedingungen stillschweigend vorausgesetzt, die hier kurz diskutiert werden sollen:

- 1) Die in der Feinsandfraktion vorgefundene Verteilung der weißen, braunen und schwarzen Gläser gilt für den gesamten Bearbeitungsraum und ist auf die Tonfraktion übertragbar.

ANGELIS et al. (1985) haben vulkanische Gläser der antarktischen Eiskappe untersucht und kamen zu dem Schluß, daß der überwiegende Teil nicht aus der Antarktis stammt, sondern bis zu 6000 km als Aerosol transportiert worden ist. FROGATT et al. (1986) konnten Auswurfmaterial (vulkanische Gläser) des Vulkans Taupo, Neuseeland, im südlichen Pazifik und der Subantarktis, mehrere tausend Kilometer vom Eruptionszentrum entfernt, nachweisen. Es bedeckt nachweislich eine Fläche von mindestens 10 Mio. km². BLANK et al. (1985) sind der Meinung, daß 75 - 95 % der marinen Oberflächensedimente zuerst aeolisch verfrachtet wurden, bevor sie schließlich sedimentierten. Nach diesen Autoren kann ein weitreichender Transport der Gläser als Aerosol angenommen werden. Dieser garantiert eine großräumige und homogene Sedimentation auf der Erd- bzw. Meeresoberfläche.

Die Übertragbarkeit der Mengenverhältnisse der Glasarten zueinander (und damit der Fluor-Konzentration der Gesamtglasfraktion) von der Feinsand- auf die Tonfraktion konnte nicht nachgeprüft werden. Anhand der Bransfield-Straße 2 als Beispiel kann gezeigt werden, daß größere Abweichungen von dieser Konzentration (2125 ppm F für die Gesamtglasfraktion) nur geringfügige Änderungen des Gesamtglasanteils an der Tonfraktion nach sich ziehen und damit vernachlässigbar sind (s. Tab. 4.11).

2) Der Fluor-Gehalt des biogenen Opals ist repräsentativ für das Untersuchungsgebiet

CARPENTER (1969) hat bei 22 biogenen Opalproben aus verschiedenen Meeresräumen keine Abhängigkeit der Fluor-Konzentration von der Artenzusammensetzung der Kieselenskelette nachweisen können. GERSONDE (1985) beschreibt eine kaum variiierende Diatomeenvergesellschaftung in der Bransfield-Straße. Aus diesen Gründen kann die Bedingung 2) als erfüllt angesehen werden.

Gesamtglasfraktion	F-Gehalt (ppm)	Glasanteil an der Tonfraktion (Gew.-%)
100 % schwarzes Glas	1688	2,5
15 % weißes, 50 % braunes, 35 % schwarzes Glas*	2125	2,0
100 % weißes Glas	3758	1,1

* Zusammensetzung in der Feinsandfraktion

4.2.4 Vertikale Fluor-Verteilung

4.2.4.1 Vertikale Fluor-Verteilung im Sediment und seinem Porenwasser

Um die vertikale Fluor-Verteilung in Sediment und Porenwasser zu bestimmen, sind zwei Kastenlotkerne (Stationsnummern 224 und 278) und eine Großkastengreiferprobe (Stationsnummer 279) in regelmäßigen Abständen beprobt worden. Die gemessenen Fluor-Konzentrationen sind in Tabelle 4.11 wiedergegeben. Die Messungen der Porenwasser hat MÖLLER (1982, freundliche Mitteilung) durchgeführt.

Die Fluor-Konzentrationen im Sediment sind nicht von der Probentiefe abhängig (s. Abb. 4.10). Dagegen wird deutlich, daß sich die Gehalte im Porenwasser antikorreliert zur Probentiefe verhalten. In beiden Kasten-

Sediment :

Station 224		Station 278		Station 279	
Probentiefe (cm)	Fluorgehalt (ppm)	Probentiefe (cm)	Fluorgehalt (ppm)	Probentiefe (cm)	Fluorgehalt (ppm)
17	584	66	330	0	469
35	590	121	450	2	398
62	678	183	340	5	422
90	760	275	420	6	427
193	753	465	320	8	526
255	697	523	380	10	439
301	657	624	370	12	402
334	495	700	380	14	410
432	645	775	350	17	409
485	712	875	360	19	419
540	663	982	350	23	444
582	687			27	412
648	684			31	414
				35	359
				37	400
$\bar{x} =$	662		368		423
$s = \sqrt{\quad}$	72		39		38
$n =$	13		11		15

Porenwasser :

Probentiefe (cm)	Fluorgehalt (μ Mol)	Probentiefe (cm)	Fluorgehalt (μ Mol)	Probentiefe (cm)	Fluorgehalt (μ Mol)
25	74,9	74	57,4	1	75,5
41	88,2	129	56,4	3	75,5
69	95,2	191	48,9	4,5	75,8
98	90,0	283	57,2	5,5	-
157	75,1	378	56,7	7	-
201	69,5	473	51,7	9	73,9
262	66,4	531	45,2	11	74,1
308	71,0	631	49,1	13	72,1
341	73,1	707	47,6	15	72,6
441	70,7	783	43,4	18	73,9
493	74,9	883	42,4	20	71,1
548	63,0	989	42,1	24	71,5
590	60,8	1110	39,5	28	70,8
653	53,2			32	71,6
				36	74,2
				38	70,6

Tab. 4.11: Fluor-Konzentrationen im Sediment und seinem Porenwasser.
Die Fluor-Bestimmungen wurden von P. Müller, Bremen, durchgeführt (freundl. Mitt.).

lotkernen schwanken die Gehalte sowohl im Sediment als auch im Porenwasser im Bereich 0 - 500 cm am stärksten. Hierfür bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten an:

1. veränderte oder ständig wechselnde Sedimentationsbedingungen während des Zeitraumes der oberen 500 cm Sedimentbedeckung. Unter Berücksichtigung konstanter Sedimentationsbedingungen in den letzten 0,5-1 Mio. Jahren wäre diese Möglichkeit auszuschließen (vgl. Kap. 4.1.2).
2. chemische Prozesse infolge frühdiagenetischer Vorgänge im Sediment. Dieser These schließt sich MÖLLER (frdl. mündl. Mitteilung) an, der die Porenwasser dieser Proben untersucht hat.

4.2.4.2 Vertikale Fluor-Verteilung im Schwerelot 1021-1 und ihre paläoklimatische Deutung

Die Fluor-Verteilungskurve im Kern 1021-1 weist große Schwankungen in den Fluor-Konzentrationen auf. Im Mittel führen sie 734 ppm F ($s = 149$ ppm, $n = 19$). Folgt man den Erörterungen aus Kapitel 4.1.2 (Wärme-, Übergangs- und Kälteperioden), bekommt man für die Warm- und Übergangsperiode (Grobe 1986) einen Durchschnittsgehalt von 681 ppm F ($s = 160$ ppm, $n = 8$), für die Kälteperiode 785 ppm F ($s = 136$ ppm, $n = 11$).

Nach jeder Wärmeperiode erfolgt ein Anstieg in den Fluor-Konzentrationen (s. Abb. 4.11). Zu erklären ist diese Tatsache durch das Fortschreiten der Meereisbedeckung am Übergang von einer Warm- zu einer Kaltzeit. Die vom Licht abhängige Bioproduktion (Plankton) im phototropen Bereich der Wassersäule kommt bei Meereisbedeckung zum Erliegen. Der Eintrag von kieseligen Skeletten in das marine Sediment wird unterbrochen. Da die gemessenen Fluor-Gehalte der Gesamtproben zum prozentualen Gewichtsanteil von biogenem Opal antikorreliert sind (s. Kap. 4.2.3.2), erhöhen sich die Fluor-Konzentrationen.

Für die hohen Schwankungen des Fluor-Gehalts können natürlich die paläoklimatischen Gründe (vgl. Kap. 4.2.4.1) verantwortlich sein. Da jedoch von diesen Proben keine begleitenden geochemischen Daten existieren, können keine weiteren Aussagen getroffen werden.

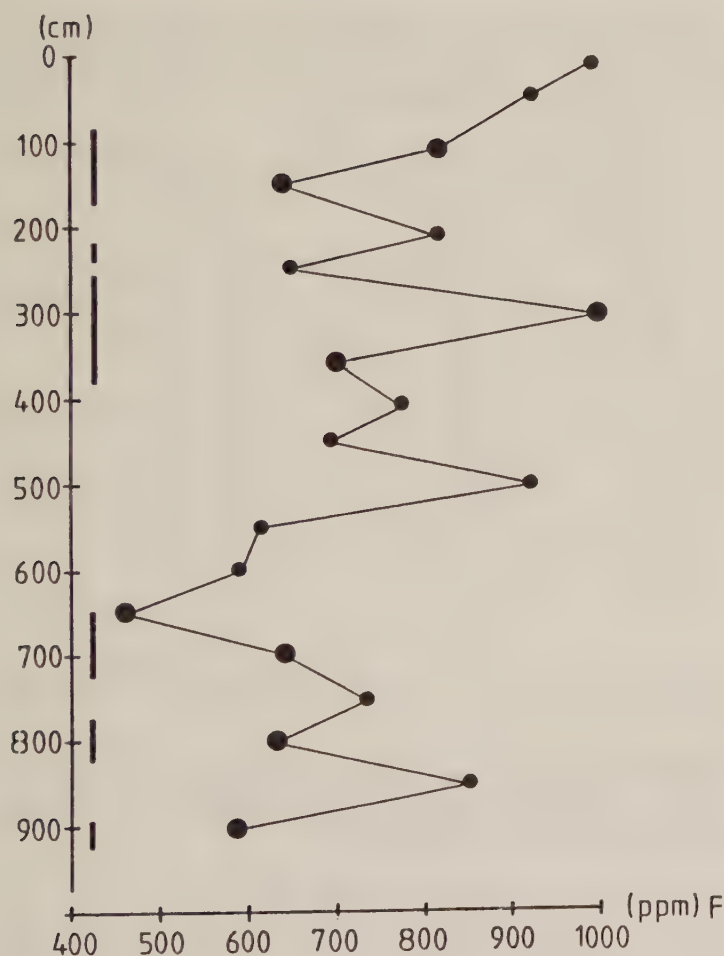


Abb. 4.11: Vertikale Fluor-Verteilung im SL 1021-1 (Kapp Norvegia). Balken markieren Bereiche von Warm- und Übergangszeiten nach GROBE (1986). Kleine Punkte sind Proben der Kaltzeit, große Punkte der Warm- und Übergangsperioden. Generell erfolgt nach jeder Warmzeit ein Anstieg der Fluor-Gehalte im Sediment.

4.3. VERTIKALE BOR-VERTEILUNG IM KASTENLOTKERN 278

Für die entsalzenen Proben des Kastenlotkernes 278 wurden exemplarisch die Bor-Gehalte bestimmt (s. Tab. 4.12). Die durchschnittliche Konzentration beträgt 102 ppm ($s = \pm 12$ ppm, $n = 12$).

Tab. 4.12: Vertikale Fluor- und Bor-Verteilung im Kastenlotkern 278

Probenteufe (cm)	Fluor (ppm)	Bor (ppm)
66	318	104
121	343	108
183	353	75
275	342	97
465	304	111
523	268	85
624	298	112
700	312	109
775	317	109
875	312	111
982	279	100
1003	312	106
$\bar{x}$	313	102
s	25	12
n	12	12

Bei einer Gegenüberstellung der Fluor- und Bor-Gehalte von Kern 278 (s. Abb. 4.12) ergeben sich zwei interessante Fakten:

1. Mit Ausnahme der Proben aus 183 und 275 cm Tiefe sind beide Elemente miteinander korreliert. Der Korrelationskoeffizient beträgt $r = +0,68$ und ist mit $>95\%$ Sicherheit signifikant.
2. Der Bereich von der Oberfläche bis in 523 cm Tiefe zeigt auffällige Schwankungen im Bor-Gehalt. Paläoklimatische Gründe wurden für das Element Fluor bereits im Kapitel 4.2.4.1 diskutiert und treffen möglicherweise auch für das Element Bor zu.

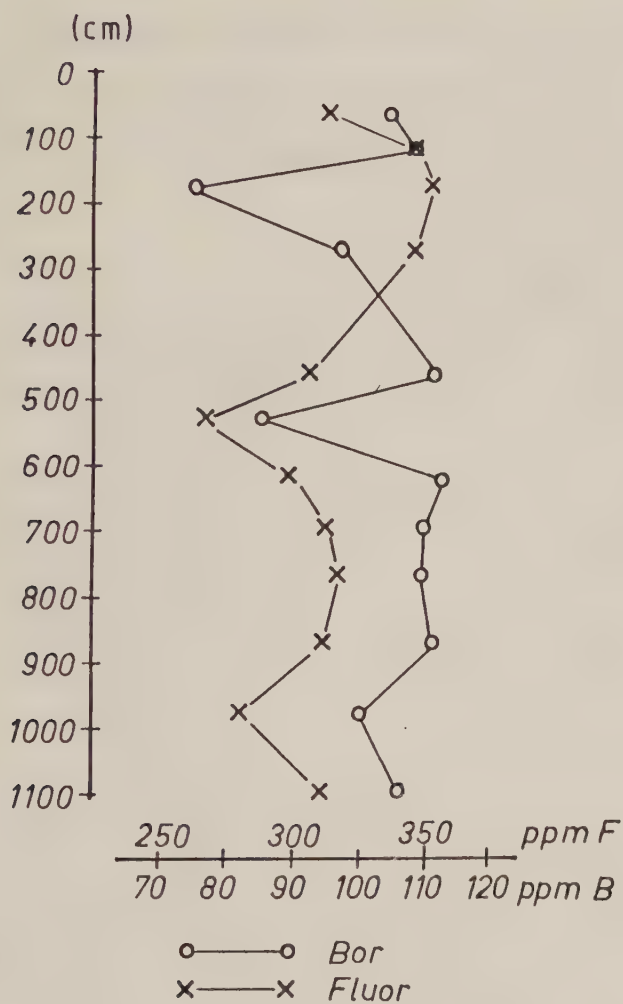


Abb. 4.12 : Bor- und Fluor-Verteilung im KAL 278. Beide Elemente sind von der Probentiefe unabhängig, untereinander jedoch bis auf Schwankungen in geringen Teufen ausgezeichnet korreliert.

4.4 GEWICHTSANTEIL DER AMORPHEN KOMPONENTE AN DEN KORNGRÜSSEN-FRAKTIONEN

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits mehrfach auf die Ergebnisse dieser Untersuchung verwiesen und vorausgegriffen. Im Folgenden werden sie ausführlich diskutiert.

4.4.1 Amorphe Komponente in der Tonfraktion

Entsprechend der im Kapitel 3.3 beschriebenen Lösungsvorschrift wurden die amorphen Phasen chemisch von den kristallinen getrennt. Tabelle 4.7 gibt Auskunft über die prozentuale Gewichtsverteilung von kristalliner zu amorpher Komponente in der Tonfraktion.

Die geringsten Anteile an amorpher Kieselsäure führen die Proben des Powell-Beckens und der nordwestlichen Weddell-See. Hier liegen sie zwischen 4 und 18 Gew.-% ($\bar{x}$ = 9,8 Gew.-%, s = 4,7 Gew.-%, n = 12). In der Bransfield-Straße und ihrer nordöstlichen Verlängerung finden sich 21 bis 46 Gew.-% ($\bar{x}$ = 32,9 Gew.-%, s = 8,4 Gew.-%, n = 12), auf dem South Orkney-Plateau 52 bis 83 Gew.-% ($\bar{x}$ = 68,0 Gew.-%, s = 15,5 Gew.-%, n = 3) amorpher Komponente. Nördlich der Insel Urville weisen zwei Proben mit 3 bzw. 6 Gew.-% sehr geringe Gehalte auf.

Das laterale Verteilungsbild der gewichtsmäßigen Anteile zeichnet die großräumigen geographischen Strukturen der Bransfield-Straße, des Powell-Beckens und des South Orkney-Plateaus nach (s. Abb. 4.13). Der daraus resultierende Eindruck, daß der amorphe Kieselsäureanteil von der Wassertiefe abhängig ist (große Wassertiefe bedeutet geringer Kieselsäureanteil und umgekehrt), kann statistisch nicht belegt werden. Eine Gegenüberstellung zeigt, daß keine Korrelation (r = - 0,22, n = 34, $<< 95$ % Sicherheit) zwischen der Wassertiefe und dem Anteil an amorpher Komponente (s. Abb. 4.14) existiert.

In dem Profil vor Kapp Norvegia nimmt der Anteil der amorphen Phasen mit der Entfernung vom Land zu. Dies stimmt mit den Befunden von GROBE (1986) überein und wird durch das Auftreten der Weddell-See-Polynya im nörd-



Abb. 4.13: Laterales Verteilungsbild der amorphen Kieselsäureanteile im Untersuchungsgebiet. Das Powell-Becken und die nordwestliche Weddell-See weisen die geringsten, das Inselplateau von South-Orkney die höchsten Gehalte auf. Die amorphen Kieselsäure-Gehalte sind nicht mit der Wassertiefe korreliert (s. Abb. 4.14). Unterschiedliche Gehalte sind nur auf wechselnde Anteile an biogenem Opal zurückzuführen.

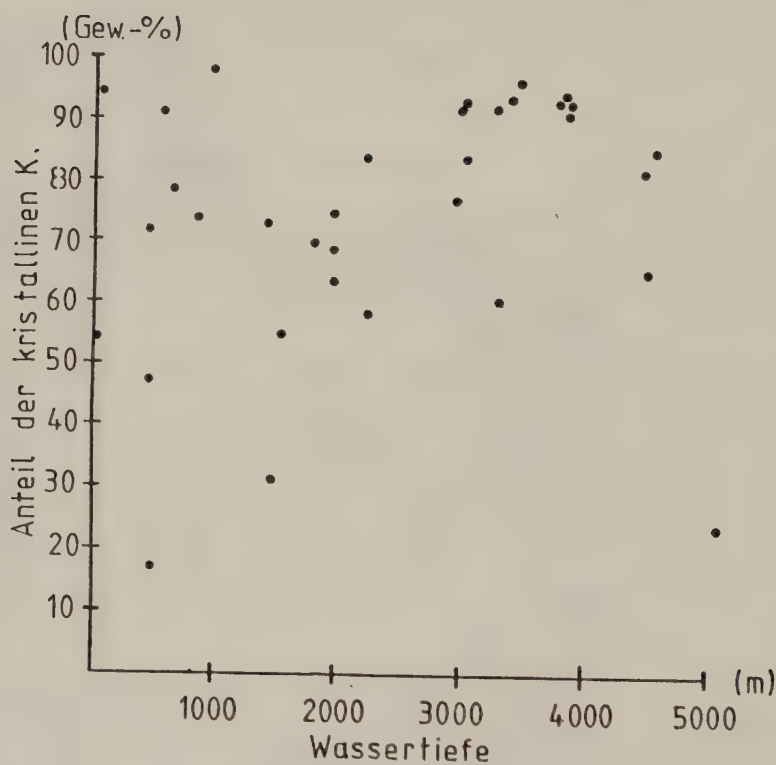


Abb. 4.14: Die Anteile der kristallinen Komponente in der Tonfraktion und damit auch die Anteile der amorphen Komponente sind nicht von der Wassertiefe abhängig.

lichen Bereich des Profils erklärt. Hier kann die Bioproduktion in der oberen Wassersäule früher einsetzen und dauert daher länger an, d.h. die Zunahme der amorphen Komponente beruht auf dem erhöhten Eintrag von biogenem Opal ins Sediment.

4.4.2 Korngrößenabhängige Verteilung amorpher Kieselsäure

Exemplarisch sind von 4 Proben die Gehalte an amorpher Kieselsäure in den Korngrößenfraktionen ermittelt worden (s. Tab. 4.13).

Tab. 4.13: Gewichtsanteile der amorphen Kieselsäure an jeder Korngrößenfraktion

Probe	< 2	2 - 6,3	6,3 - 20	20 - 63	> 63 (μm)	Gesamtprobe* (Gew.-%)
	(Gew.-%)					
1178-4	52	58	28	10	8	19
1180-4	6	13	13	15	n.b.	9
1182-2	21	38	5	3	n.b.	11
1184-6	30	38	23	13	n.b.	28

* ohne die Korngrößenfraktion > 63 μm , n.b. = nicht bestimmt

Aufgrund der zu geringen Probenmengen in der Korngrößenfraktion > 63 μm (hier konnte nur die Probe 1178-4 untersucht werden) ist diese Fraktion bei der folgenden Auswertung außer Betracht gelassen worden. Anhand der Korngrößenverteilung und den gemessenen Gehalten an amorpher Phase konnte ihr Anteil an der Gesamtprobe (hier ohne die Feinsandfraktion) errechnet werden.

Bei der Auswertung des Datenmaterials ergab sich folgende Feststellung:

Die Fraktion 2-6,3 μm führt die höchsten Gehalte an amorpher Kieselsäure (s. Abb. 4.15). Sie fallen, mit Ausnahme der Probe 1180-4, mit steigender Korngröße drastisch ab. Dieses korngrößenabhängige Verhalten muß im Zusammenhang mit dem Zooplankton, dem Transportmechanismus durch die Wassersäule und dem Volumen/Masse-Verhältnis der Diatomeenskelette gesehen werden.

Hauptnahrungsmittel des Zooplanktons (Krill, Euphausia superba) ist das Phytoplankton, das in diesen Breiten vor allem aus Diatomeenalgen besteht. Während des Freßvorganges werden die Diatomeengehäuse mechanisch zerkleinert. GERSONDE (1985, mündl. Mitteilung) hat festgestellt, daß die dabei entstehenden Fragmente eine Größe von 1-10 μm aufweisen. Dies erklärt zum einen das Maximum des biogenen Opals in der Fraktion 2-6,3 μm und gibt andererseits einen wichtigen Hinweis auf den Transportmechanismus. Bereits 1963 wiesen OSTERBERG et al. in einem anderen Zusammenhang auf die schnell sinkenden "fecal pellets" (Kotpillen) hin. Es handelt sich hierbei um Ausscheidungsprodukte des Zooplanktons, in denen diese Diatomeenbruchstücke zu größeren Aggregaten verbacken sind. WEFER et al. (1982) und GERSONDE & WEFER (1985) konnten bei Experimenten mit Sedimentfallen im Untersuchungsgebiet feststellen, daß mehr als 50 % des aufgefundenen Opals in diesen Kotpillen verpackt sind. Die Absinkgeschwindigkeiten für diese Aggregate liegen je nach Größe zwischen 30 und 200 m pro Tag. Durch diesen schnellen Transport wird gewährleistet, daß nur ein geringer Bruchteil des biogenen Opals auf seinem Weg durch die Wassersäule aufgelöst wird und das meiste Material auf den Meeresboden gelangen kann (daher besteht auch kein Zusammenhang zwischen amorphem Kieselsäuregehalt und Wassertiefe, s. Kap. 4.4.1, Abb. 4.14). Neben den Partikelaggregaten wie "fecal pellets" oder "marine snow", die am Meeresboden innerhalb kurzer Zeit zerfallen, gelangen auch große komplette Diatomeengehäuse (Corthron criophilum, Gersonde 1985, mündl. Mitteilung) in das Sediment und finden sich in den groben Kornfraktionen wieder. Betrachtet man jedoch das Volumen dieser filigrangebauten Gehäuse im Verhältnis zu der dafür verwendeten Materialmenge, ist es verständlich, daß ihre Dichte und damit ihr Gewicht pro Volumeneinheit sehr gering ist. D.h. selbst ein

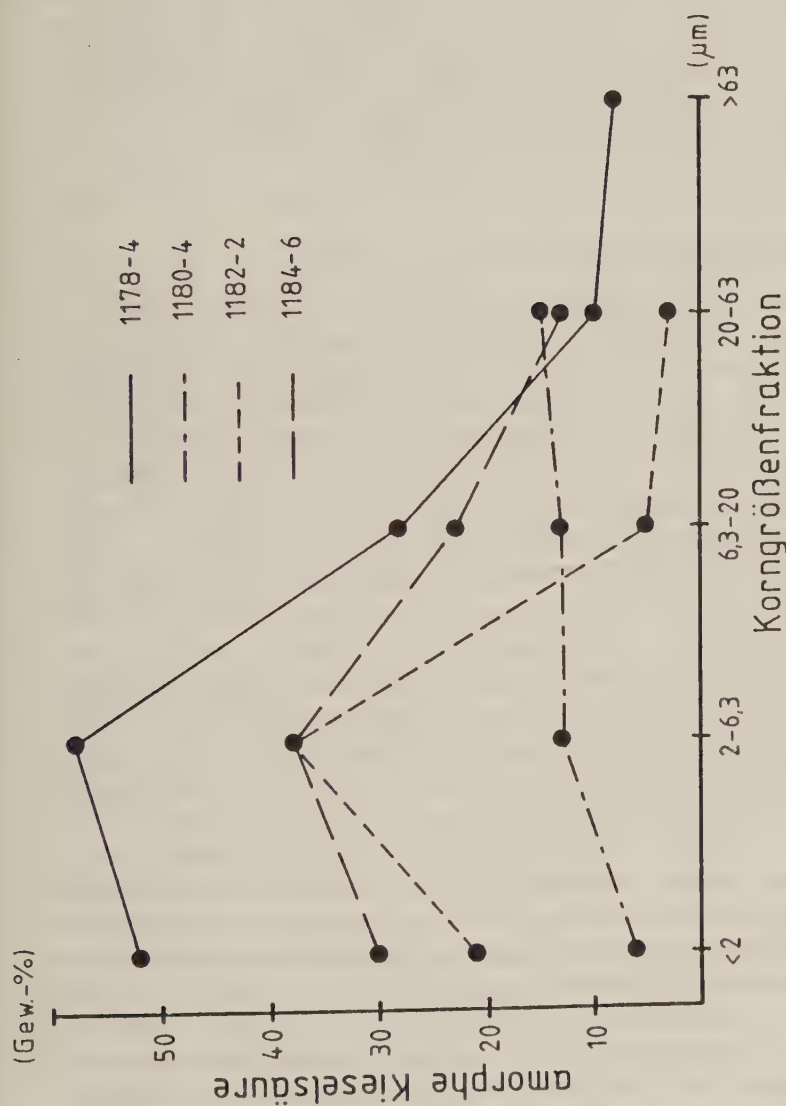


Abb. 4.15: Anteile der amorphen Kieselsäure in den einzelnen Korngrößenfraktionen. Die höchsten Gehalte finden sich (mit Ausnahme der Station 1180-4) in der Feinsiltfraktion. Sie spiegeln den Freßvorgang des Krills wieder, bei dem die Skelette des Phytoplanktons auf 1 - 10 µm zerkleinert werden und als Kotpillen zu Boden sinken. Die Fraktion >63 µm konnte wegen zu geringer Probenmenge nur von Probe 1178-4 untersucht werden.

numerisch hoher Individuenanteil an der Feinsandfraktion drückt sich nur durch einen geringen Gewichtsanteil aus. Umgekehrt kann gesagt werden, daß mit der Auflösung der großräumigen Struktur dieser Skelette durch mechanisches Zerkleinern in Einzelfragmente die Dichte pro Raumeinheit und somit das Gewicht pro Volumeneinheit zunimmt. Die Zunahme der Dichte verhält sich daher antikorreliert zur Korngröße.

4.5 GESAMTGEOCHEMIE DER SEDIMENTE

Seit geraumer Zeit wird der Statistik immer größere Bedeutung beigemessen. Die Bereitstellung von z.T. vollautomatischen Analysegeräten mit hoher Probendurchsatzrate bei simultaner Messung vieler chemischer Elemente, wie z.B. RFA und ICP, führte zur Produktion immer größer werdender "Datenberge", deren Bearbeitung heute z.T. nur noch mit Großrechenanlagen erfolgen kann. Um aus diesen unüberblickbaren Datenmengen geochemische Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge herausfiltern zu können, bedient man sich der Hilfe der Statistik. Sie hat den Vorteil, komplizierte Sachzusammenhänge in "einfachen" Parametern bzw. Maßzahlen beschreiben zu können. Ein gravierender Nachteil besteht jedoch darin, daß die Einzelmessung als Individuum in einer Gesamtheit untergeht. Die kritische Begutachtung jedes Meßwertes, wie sie in der zeitintensiven Naßchemie (und dem damit verbundenen geringen Probendurchsatz) vorhanden ist, geht in der Praxis bei hunderten von Meßwerten meistens verloren. Besonders fatal wirken sich Falschinterpretationen mißverständlicher statistischer Kennzahlen aus. So bedeutet z.B. ein hoher Korrelationskoeffizient (r nahe ± 1) nicht unbedingt eine direkte Abhängigkeit zweier oder mehrerer untersuchter Parameter voneinander. "Schein"-Korrelationen können vorliegen, verursacht durch weitere nicht erfaßte oder unbekannte Variablen. Die Zusammenfassung zweier korrelierter Gesamtheiten kann eine "Null"korrelation hervorrufen und umgekehrt. Dies ist eindringlich von SCHÖNWIESE (1985) beschrieben worden. Um dennoch zu einem statistisch "gesicherten" Ergebnis zu gelangen, müssen sich weitere Tests, wie z.B. Verteilungstest und Autokorrelationstest, anschließen. All diesen Verfahren liegt jedoch zugrunde, daß eine genügend hohe Stichprobenzahl

vorliegt (beim Korrelationstest $n > 30$). Dies konnte in dieser Arbeit aufgrund der zu geringen Probenzahl zum Teil nicht erfüllt werden. Aus diesem Grund kam hier dem intuitiven Erfassen von vorhandenen Zusammenhängen eine größere Bedeutung als der statistischen Beweisführung zu. Es fand daher eine Beschränkung auf die einfachsten Parameter wie Mittelwert, Standardabweichung und Variationsbreite statt. Korrelationskoeffizienten dürfen, soweit sie angegeben sind, aufgrund der geringen Stichprobenzahl nicht überbewertet werden.

In den vorangegangenen Kapiteln konnte die Abhängigkeit der Fluor-Konzentration von verschiedenen petrographischen Parametern aufgezeigt werden. Es war daher zu erwarten, daß sich diese Gesetzmäßigkeiten auch in der Gesamtgeochemie wiederfinden würden. Dazu wurden 22 Haupt-, Neben- und Spurenelemente in 34 Gesamtproben mit der RFA gemessen (s. Anhang: Tab. A6). Zur Überprüfung eventuell vorhandener Abhängigkeiten zweier Variablen voneinander wurde der Korrelationstest nach PEARSON (Schönwiese 1985) angewendet. Der Korrelationskoeffizient r wurde anhand einer Tabelle aus SCHROLL (1976) auf seine Sicherheit (95 % bzw. 99 %) überprüft. In Tabelle 4.14 sind nur Koeffizienten aufgeführt, deren Sicherheit > 95 % beträgt.

Im Vordergrund des Interesse standen hier Elementabhängigkeiten von den Variablen: Fluor-Gehalte der Gesamtproben (F_G), der Tonfraktion (F_T) und der kristallinen Komponente (F_K) sowie Gewichtsanteile der Tonfraktion (T) und der amorphen Komponente (Ka). Dabei wurden die Probengebiete Weddell-See, Powell-Becken, Bransfield-Straße-Becken, Bransfield-Straße-Schelf und Kapp Norvegia gegeneinander gestellt und verglichen.

Bei den Proben der Weddell-See (s. Tab. 4.14, oberes Dreieck) ist F_G hoch korreliert zu F_T und T, ein Zusammenhang, der bereits im Kapitel 4.2.2 erkannt wurde und hier statistisch belegt wird. Die Korrelation F_G/Sr drückt keinen ursächlichen Zusammenhang aus. Dieser muß vielmehr in der Beziehung T/Sr (T und F_G sind korreliert !) gesehen werden. Er kann nur so gedeutet werden, daß Strontium nicht in die Tonminerale eingebaut oder angelagert wird und daher in detritischen Mineralphasen vorliegen muß. Der Gewichtsanteil der amorphen Komponente in der Weddell-See ist zu

Tab. 4.14: Korrelationskoeffizienten-Matrix der Proben aus Weddell-See und Bransfield-Straße. Im linken Dreieck sind die Koeffizienten der Bransfield-Straße Schelf (oben) und Becken-Proben (darunter) aufgeführt. Im rechten Dreieck finden sich die Koeffizienten der Weddell-See Proben.

gering, als daß er die Gesamtchemie der Proben nachhaltig beeinflussen kann. Es wird daher angenommen, daß die Korrelationen mit CaO , Zn und Y zufälliger Natur sind. Dies gilt ebenfalls für die scheinbare Abhängigkeit von F_T und T . Hier kann kein Zusammenhang vorliegen, da eine Elementkonzentration in einer Phase unabhängig von ihrer Menge ist.

Bei den Proben der Bransfield-Straße finden sich keine signifikante Korrelationen zwischen F_G , F_T , F_K , T und Ka (= amorphe Komponente) (s. Tab. 4.14, unteres Dreieck). Die Abhängigkeit zwischen dem Fluor-Gehalt der Tonfraktion und SiO_2 -Gehalt beruht auf den wechselnden Kieselskelettanteilen (s. Kap. 4.4.1). Dieser Umstand drückt sich ebenfalls in der Korrelation Ka/SiO_2 aus. Bei den restlichen Korrelationen sei noch besonders auf F_G/Sr hingewiesen, was bereits oben erklärt wurde.

Die Korrelationen der Haupt-, Neben- und Spurenelemente sind der Vollständigkeit wegen aufgeführt, es wird jedoch darauf verzichtet, sie im einzelnen zu diskutieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß nur die Korrelation Gewichtsanteil Tonfraktion zu Strontium (T/Sr) bei allen besprochenen Sedimentationsgebieten hoch signifikant ist. Hieraus erklären sich dann die Abhängigkeiten zwischen T , F_G , Sr und Rb (in Verbindung mit der Korrelation Rb/Sr).

Bei der Betrachtung der Mittelwerte von Haupt- und Nebenelementen (s. Tab. 4.15) wird eine gute Übereinstimmung in allen Elementen bei den Proben der Weddell-See und des Powell-Beckens sichtbar. Dies gilt prinzipiell auch für die Proben aus dem Becken- und Schelfbereich der Bransfield-Straße (Bransfield-B. und Bransfield-S.). Der Unterschied im SiO_2 -Gehalt ist auf die unterschiedlichen Anteile an amorpher Komponente zurückzuführen. Dies kam bereits beim Korrelationstest (s. Tab. 4.14, unteres Dreieck) zum Ausdruck. Bei den Elementoxiden CaO , MgO und Na_2O bestehen jeweils ca. 35 % Unterschied zwischen Schelf- und Beckenproben. Geochemisch gesehen nehmen die Kapp Norvegia-Sedimente eine Zwischenstellung ein. Die beiden Sedimentationsräume Weddell-See (incl. Powell-Becken) und Bransfield-Straße unterscheiden sich geochemisch vor allem durch ihre verschieden hohen SiO_2 -Gehalte. Dies wird deutlicher,

Probengebiet	SiO ₂	TiO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
WEDDELL-See (n=6)	$\bar{X}$: 69,7 S: 4,2	0,7 0,01	14,4 0,5	6,2 0,2	0,2 -	1,6 0,1	2,2 0,03	2,4 0,1	3,3 0,08	0,1 -
POWELL-B. (n=2)	$\bar{X}$: 68,2 S: 0,3	0,7 -	14,4 0,2	6,3 0,06	0,2 -	1,6 0,1	2,4 -	3,2 0,1	3,1 0,01	0,1 -
BRANSFIELD-B. (n=8)	$\bar{X}$: 61,3 S: 2,0	0,9 -	13,5 0,7	7,2 0,07	0,1 -	4,1 0,4	3,7 0,2	4,8 0,2	2,0 0,01	0,2 -
BRANSFIELD-S. (n=9)	$\bar{X}$: 66,3 S: 9,7	0,8 -	12,6 0,7	5,4 0,7	0,2 -	2,7 0,7	2,3 0,1	3,1 0,1	2,0 0,1	0,2 -
K. NORVEGIA (n=2)	$\bar{X}$: 63,0 S: 0,3	0,8 -	12,4 0,1	7,7 -	0,3 -	4,6 0,6	2,3 -	3,7 0,05	4,0 -	0,1 -

* Fe₂O₃ als Gesamtisen, $\bar{X}$ und S sind Angaben in %

Tab. 4.15: Mittelwerte (Gew.-%) und Standardabweichungen der Haupt- und Nebenelementkonzentrationen aufgeführt in die Sedimentationsräume Weddell-See, Powell-Becken, Bransfield-Straße-Becken, Bransfield-Straße-Schelf und Kapp Norvegia.

berücksichtigt man die biogenen Opalanteile an der Tonfraktion (s. Tab. 4.16) bzw. an der Gesamtprobe (s. Tab. 4.13). Demnach müßten die Proben der Bransfield-Straße allein aufgrund der höheren Opal-Gehalte höhere SiO_2 -Konzentrationen (SiO_2/Ka ist positiv korreliert) aufweisen als die Sedimente der Weddell-See mit ihren durchweg geringeren Anteilen an amorpher Komponente. Es kann daher auf einen geochemischen und damit petrographischen Unterschied zwischen den kristallinen Phasen beider Sedimentationsräume geschlossen werden.

Etwas komplizierter gestaltet sich das Bild bei den Spurenelementen (s. Tab. 4.16), da ihre Variationsbereiche naturgemäß größer als die der Haupt- und Nebenelemente sind. Jedoch trifft auch für die Spurenelemente größenordnungsmäßig zu, daß sowohl die Weddell-See- und Powell-Becken-Sedimente als auch die Schelf- und Beckenproben der Bransfield-Straße in ihren Elementspektren vergleichbare Gehalte besitzen. Deutliche Unterschiede zwischen beiden Sedimentationsräumen treten bei den Elementen V, Cr, Pb, Rb, Sr und Zr auf. Kapp Norvegia-Sediment tritt besonders durch seine hohen Chrom- und Nickelgehalte und niedrigen Zirkoniumkonzentrationen hervor.

Die einzelnen Fluor-Gehalte und Gewichtsanteile der Tonfraktion und amorphen Komponente wurden bereits in vorausgegangenen Kapiteln besprochen.

4.6 MINERALOGIE DER TONFRAKTION

Die Tonmineralzusammensetzung mariner Sedimente aus dem Atlantik ist bereits mehrfach detailliert untersucht worden. Hervorzuheben sind vor allem ältere Arbeiten von GOLDBERG & GRIFFIN (1964) und von BISCAYE (1965), in deren ca. 500 Oberflächen- bzw. oberflächennahe Proben aus allen geographischen Breiten des Atlantiks studiert wurden. Neuere Arbeiten von JACOBS (1974), ANDERSON et. al (1980), ELVERHØI & ROALDSET (1983), HOLLER (1985) und GROBE (1986) beschreiben die Tonmineralzusammensetzung der antarktischen bzw. subantarktischen Meeressedimente. Alle Autoren stellen in Obereinstimmung ein uniformes Tonmineralspektrum für die Sedimente des Untersuchungsgebietes und seiner Umgebung fest.

Probegebiet	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zu	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	F _G	F _T	F _K	T	Ka
WEDDELL-SEE (n=6)	$\bar{X}$: 158	32	44	19	40	58	17	126	167	41	274	565	761	726	49	10
	S: 121	121	102	54	12	103	11	74	41	24	1601	1280	1032	2758	16	8
POWELL-B. (n=2)	$\bar{X}$: 166	18	58	8	36	39	13	117	174	39	271	465	692	824	40	7
	S: 200	21	8	1	15	120	-	50	1	-	84	78	800	4656	21	-
BRANSFIELD-B. (n=8)	$\bar{X}$: 205	55	53	9	37	26	8	47	258	26	172	349	450	504	31	33
	S: 1124	328	666	19	132	36	-	24	1279	41	1680	437	553	779	34	8
BRANSFIELD-S (n=9)	$\bar{X}$: 176	65	15	10	36	30	10	75	183	34	257	401	562	543	21	21
	S: 2238	277	26	13	18	125	1	251	439	8	7142	2044	4502	4060	51	62
K. NORVEGIA (n=2)	$\bar{X}$: 177	107	19	45	23	29	9	119	183	23	144	509	937	727	52	25
	S: 112	162	2	3	6	-	-	5	78	-	72	4324	288	5724	6	50

$\bar{X}$ und S in ppm, bei T und Ka (Ton und amorphe Komponente) in Gew.-%

Tab. 4.16: Mittelwerte (ppm) und Standardabweichungen der Spurenelementkonzentrationen, aufgegliedert in die Sedimentationsräume Weddell-See, Powell-Becken, Bransfield-Becken, Bransfield-Straße-Becken, Bransfield-Straße-Schelf und Kapp Norvegia.

Eigene Untersuchungen an 30 Oberflächensedimenten bestätigen diesen Befund. Im einzelnen finden sich die Mineralphasen Illit, Kaolinit, Chlorit, Montmorillonit, Smektit und Wechselschichtminerale. Detritischer Quarz und Feldspat (überwiegend Plagioklas) ergänzen das Mineralspektrum in allen Proben. Die unterschiedlich hohen Fluor-Gehalte der kristallinen Komponente in den Sedimentationsräumen Bransfield-Straße und Weddell-See

Tab. 4.17: Tonmineralgehalt von 30 Oberflächensedimenten eingeteilt nach ihrer quantitativen Anwesenheit in Hauptgemengteil (HG), Nebengemengteil (NG) und Spurengemengteil (SG). Die Signaturen "=", "<" und "<<" sind semiquantitative Angaben über ihre Dominanz in den jeweiligen Sedimentationsräumen. Die Fluor-Gehalte der Tonminerale entstammen Literaturangaben.

Mineral	Bransfield-Straße	Weddell See	Fluor-Gehalt (ppm)	Literatur
HG: Illit	<		310 - 3350	1,2
Kaolinit	=		205 - 1500	1,3,4,5
NG: Chlorit	>>		600 - 1300	6,7
SG: Montmorillonit	=		630 - 4100	1,2,8
Smektit	<		-	-
Wechselschicht Minerale	<		2210	2
HG/NG: Quarz	=		300 - 405	9
NG: Feldspat	>>		100 - 890	10,11

(1) FRÜHLICH (1963), (2) HOBNER (1969), (3) ROUTSCHKA et al. (1970), (4) KORITNIG (1951), (5) GRIGOREV (1939), (6) LOKKA (1943), (7) SERAPHIM (1951), (8) CORRENS (1957), (9) KLEMM & BLANKENBURG (1980), (10) WENTZEL (1965), (11) KOKUBU (1956)

gehen daher auf Verschiebungen in den quantitativen Anteilen dieser Phasen zurück (s. Tab. 4.17).

Als Hauptbestandteile der Tonminerale liegen Illit und Kaolinit vor, wobei die Proben der Weddell-See durchweg mehr Illit als Kaolinit enthalten. Quantitative Unterschiede im Kaolinit-Gehalt konnten nicht festgestellt werden. Chlorit stellt immer einen Nebenbestandteil dar, während Montmorillonit, Smektit und Wechselschicht-Minerale nur in Spuren vorhanden sind. Quarz ist immer Haupt- oder Nebengemengteil der gesamten

kristallinen Komponente, Feldspat nur Nebengemengteil. In einer einzigen Probe (Station 278) wurden Spuren von Dolomit gefunden.

Vergleicht man die Angaben der oben zitierten Autoren mit den Befunden aus Tabelle 4.17, ergeben sich für das Mineral Kaolinit widersprüchliche Ergebnisse. Während ELVERHØI & ROALDSET (1983) und GROBE (1986) keinen Kaolinit in den Sedimenten der östlichen Weddell-See nachweisen konnten, findet er sich im Untersuchungsgebiet, wie auch JACOBS (1974) und ANDERSON et al. (1980) bestätigen. Größere Diskrepanzen zwischen allen Autoren treten bei der quantitativen Abschätzung der einzelnen Tonminerale auf. Sie gehen wahrscheinlich auf unterschiedliche Probenaufbereitungen und Anwendung verschiedener Verfahren zur quantitativen Auswertung von Röntgendiffraktogrammen zurück. Nicht zuletzt spielt die geographische Position der untersuchten Proben eine entscheidende Rolle. Es kann daher gesagt werden, daß die marinen Sedimente der Antarktis im atlantischen Sektor mit Ausnahme von Kaolinit ein einheitliches Tonmineralspektrum bei quantitativ wechselnden Anteilen der einzelnen Mineralphasen besitzen.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Philips-Röntgendiffraktometer (Cu-Röhre, 40 kV, 20 mA) durchgeführt. Die quantitative Auswertung erfolgte nach der Vorschrift von NIEDERBUDDE & SCHWERTMANN (1980).

5 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

5.1 METHODEN DER PROBENAHME

Eine sorgfältige Probenahme ist die Grundvoraussetzung für eine hohe Aussagekraft analytischer Ergebnisse; in anderen Worten ausgedrückt: Will man reproduzierbare, repräsentative und vergleichbare Ergebnisse der Analytik erzielen, muß die Probenahme stets unter gleichen bzw. vergleichbaren Konditionen stattfinden. Sie darf die von der Analytik geforderten Bedingungen nicht verletzen. Daher müssen für sedimentologische Untersuchungen ungestörte, für geochemische Analytik kontaminationsfreie Proben gewonnen werden.

Von 37 Stationen aus dem Untersuchungsgebiet sind 33 mit einem Großkastengreifer (GKG) und 4 mit einem Kastenlot (KAL) beprobt worden (s. Anhang: Tab. A1). Dazu kommen noch 3 Schwerelot-Kerne (SL) von Kapp Norvegia. Die Probenentnahme erfolgte stets nach gleichem Schema und unter gleichen Bedingungen (s. Kap. 2.1.2). Somit sind die GKG-Proben untereinander vergleichbar. Dies gilt ebenfalls mit Einschränkungen für die KAL- und SL-Proben (Kapp Norvegia). Aufgrund gerätespezifischer Eigenschaften des SL/KAL können GKG- und SL/KAL-Proben nicht oder nur eingeschränkt miteinander verglichen werden. Hierfür ist vor allem der Sedimentverlust an der Oberfläche der SL/KAL-Kerne verantwortlich. Beim Auftreffen des SL/KAL am Meeresboden drückt der Staudruck des oben geschlossenen Rohres/Kastens die Sedimentoberfläche zur Seite. Auf diese Weise gehen je nach Beschaffenheit des Sediments bis zu 50 cm verloren. Da in der Praxis nur schwer zu überprüfen ist, ob die GKG und SL/KAL-Proben aus ein und demselben Horizont stammen, ist ein direkter Vergleich nur unter Vorbehalt möglich. Weitere Veränderungen der Sedimentsäule bei der Probengewinnung mit einem SL/KAL, wie sie McCOY (1985) untersucht hat ("flow in", vertikales Verschleppen von Eisfrachtgeröllen oder Materialverlust am Ende des Kernprofils), kommen erschwerend hinzu.

Da sich die Ergebnisse und deren Interpretation überwiegend auf GKG-Oberflächenproben beziehen, ist die Grundvoraussetzung, wie sie oben formuliert wurde, erfüllt.

5.2 METHODEN DER ANALYTIK

Eine Vielzahl der vorliegenden Ergebnisse basiert auf einer genauen und schonenden Korngrößentrennung. Das ATTERBERG-Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus. Dies ergaben Doppelbestimmungen, die von GROBE (1985) durchgeführt worden sind (s. Kap. 3.1.2.3). Ein Vergleich der Korngrößenergebnisse von HOLLER (1985) mit Eigenbefunden an den KAL-Proben 224 und 278 zeigt eine ausgezeichnete Obereinstimmung. Somit ist neben der hohen Reproduzierbarkeit auch eine große Genauigkeit gegeben, die gewährleistet, daß ATTERBERG-Analysendaten sowohl mit den Ergebnissen der Standard-Pipettmethode (Holler) als auch eines Sedi-graphen (Grobe) verglichen werden können.

Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, daß die Proben eine Veränderung in ihrem Fluor-Gehalt erfahren haben. Alle Indizien weisen daraufhin, daß sie z.T. bei der Korngrößentrennung eingetreten sind. Diese Feststellung würde natürlich den Anwendungsbereich des ATTERBERG-Verfahrens für geochemische Fragestellungen einschränken und wird daher im nächsten Punkt gesondert diskutiert.

Eine Diskussion der anderen analytischen Verfahren erübrigt sich, da diese bereits ausführlich in Kapitel 3 stattgefunden hat.

5.3 GEOCHEMISCHE VERÄNDERUNGEN DURCH DAS ATTERBERG-VERFAHREN

Neben einer akkuraten Probenahme dürfen bei geochemischen Untersuchungen nur solche Aufbereitungsmethoden angewendet werden, die in der Geochemie des Bearbeitungsmaterials keine oder nur definierte Veränderungen verursachen. Die in Kapitel 4.2.2 diesbezüglich angestellten Überlegungen und Vergleiche erbrachten 3 bis 5-prozentige Minderbefunde für geschlämmte Proben gegenüber ihren unbehandelten Partnern. Diese Fluor-Verluste können nur während der Korngrößentrennung eingetreten sein. Ein direkter Beweis durch Fluor-Bestimmung in der Sedimentationsflüssigkeit war aufgrund der zu geringen Konzentrationen nicht möglich.

Es kann davon ausgegangen werden, daß die eingetretenen Minderbefunde dem adsorptiv gebundenen Fluor, also dem oberflächenbezogenen Anteil, zugeschrieben werden können.

HÖBNER (1969) hat bei Austauschexperimenten festgestellt, daß im neutralen bis basischen Milieu Fluor-Desorption, im saueren Milieu Fluor-Adsorption dominiert und die oberflächengebundenen Fluor-Konzentrationen steuert. Destilliertes Münchener Leitungswasser hat einen pH-Wert von 5,5-6,0. Die Korngrößentrennung fand demnach im saueren pH-Bereich statt. Folgt man den Ausführungen HÖBNERs ist darin der Grund für die geringen Fluor-Verluste zu suchen. Aufgrund der linearen Zunahme des oberflächenkorrelierten Fluor-Anteils kann weiterhin gefolgert werden, daß die Verluste oberflächenkonstant über alle Korngrößen stattgefunden haben. Da sämtliche Proben dem gleichen Korngrößentrennungsverfahren bei konstanten Bedingungen (s. Kap. 3.1.2.2) unterworfen waren, trifft der geringe Verlust an Fluor auf alle Proben gleichermaßen zu. Daraus ergibt sich, daß die gewonnenen Daten miteinander vergleichbar sind, und primäre qualitative Unterschiede im Fluor-Gehalt nicht verloren gegangen sind.

5.4 FLUOR-GEHALTE UND IHR BEZUG ZU SEDIMENTPETROGRAPHISCHEN EIGENSCHAFTEN

Lange Zeit war nicht bekannt, welche Kompartimente mariner Sedimente potentielle (im Sinne von wichtige) Fluorträger sind. Die Fluor-Analytik beschränkte sich auf Messungen an Gesamtproben, und festgestellte Unterschiede im Fluor-Gehalt wurden auf variiierende Anteile von Apatit zurückgeführt. Zu nennen ist hier vor allem die Arbeit von SHEPHERD (1940). KORITNIG (1951) berechnete die Fluor-Verteilung in Sedimenten, indem er $1/20 \text{ P}_2\text{O}_5$ (stellvertretend für Apatit) als Fluor-Konzentration vom Gesamtfluorgehalt subtrahierte und diese Differenz den restlichen Bestandteilen des Sedimentes zuordnete. Er schrieb: "Wie weit neben den Glimmern auch der Gehalt an Tonmineralen dabei für das Fluor mitverantwortlich gemacht werden muß, konnte nicht sicher festgestellt werden.". 1957 schrieb CORRENS im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen: "Die Tabelle 12 gibt einige Zahlen, und es sieht so aus, als ob beträchtliche Mengen

an Fluor in Kaolinit aufgenommen werden können, ebenso in Montmorillonit.". Noch 1966 meinte SHISHKINA: "The mode of occurrence of fluorine in the oceanic sediments requires further investigation.". Erst spätere Veröffentlichungen von HOBNER (1969) oder BLANK & KLEMM (1983) lieferten Detailergebnisse an einzelnen Tonmineralkomponenten. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die Arbeit von CARPENTER (1969), der den bisher ersten und einzigen ernsthaften Versuch unternahm, eine detaillierte Fluor-Bilanz in pelitischen marinen Sedimenten aufzustellen. Von seinen Untersuchungen waren jedoch ausdrücklich Proben mit zu hohem Gehalt an röntgenamorphen Substanzen ausgenommen. Seit SHISHKINA (1972) sind keine weiteren Fortschritte zur Fluor-Bilanz mariner Sedimente erzielt worden.

Bevor eine eingehende Diskussion der vorliegenden Ergebnisse erfolgt, soll ein Vergleich der Literaturangaben zur Gesamtfluorkonzentration in Meeressedimenten und eigenen Befunden vorangestellt werden. Im Untersuchungsgebiet wurden Gesamtfluorkonzentrationen (im folgenden $F_{\text{Ges.}}$) zwischen 243 und 824 ppm ($\bar{x} = 424$ ppm, $s = 120$ ppm, $n = 40$, s. Tab. 4.5) gemessen. Innerhalb dieser großen Variationsbreite führen Proben gleicher geographischer Position annähernd gleiche Gehalte, jedoch existieren zwischen den verschiedenen Sedimentationsräumen (Bransfield-Straße, Powell-Becken, South Orkney, Weddell-See und Kapp Norvegia) signifikante Unterschiede. Literaturangaben schwanken zwischen 100 und 2447 ppm Gesamtfluor (Shepherd 1940, Koritnig 1951, Fleischer & Robinson 1963, Shishkina 1966, 1972 und Carpenter 1969), wobei die Mehrzahl der Ergebnisse bei 500 bis 700 ppm liegt. Die petrographische Beschreibung der untersuchten Sedimente erschöpft sich zumeist in Angaben wie "Tone", "Blauschlick" oder "Roter Tiefseeton".

Die Geochemie der Sedimente ist Ausdruck ihrer petrographisch-mineralogischen Zusammensetzung. Die Interpretation der Fluor-Gehalte setzt daher eine genaue Kenntnis der vorhandenen Mineralphasen und Kompartimente des Sedimentes voraus. Da zwischen 60 und 87 % des Gesamtfluors der Ton- und Feinsiltfraktionen entstammen (s. Kap. 4.2.2), gelten ihr in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk. Die Fraktionen $< 6,3 \mu\text{m}$ bestehen aus den Tonmineralen Illit, Kaolinit, Chlorit, Montmorillonit, Smektit und

Wechschelschicht-Mineralen (in abnehmender Reihenfolge) sowie detritischer Quarz und Feldspat. Diese Mineralphasen werden unter dem Begriff kristalline Komponente zusammengefaßt (s. Kap. 4.6). Die amorphe Komponente besteht aus biogenem Opal und vulkanischen Gläsern (s. Kap. 4.2.3 und 4.4). Die Herkunft der Tonminerale ist nicht geklärt. Für ihre Existenz im Arbeitsgebiet können drei voneinander unabhängige Vorgänge verantwortlich sein : authigene Mineralbildung, Verfrachtung durch Eis und Wasser und Transport als Aerosol.

Die authigene Bildung von Tonmineralen im marinen Milieu der Antarktis eröffnet ein weites Gebiet tonmineralogischer Forschung. Die vielfältigen Bildungs- und Umwandlungsmöglichkeiten der Tonminerale sind allgemein bekannt. Sie waren nicht Gegenstand der Untersuchungen und werden daher auch nicht diskutiert. In diesem Zusammenhang sei jedoch auf die Arbeit von KELLER (1970) hingewiesen.

Tonminerale werden auch durch Eis in Form von Inlandgletschern und Eisbergen in Verbindung mit den Meeresströmungen verfrachtet. Dies gilt ebenfalls für die detritischen Minerale der gröberen Fraktionen. JACOBS (1974) konnte zeigen, daß sich das Tonmineralspektrum im antarktischen Meeresraum in seiner Zusammensetzung seit dem Miozän drastisch verändert hat. Ausgehend von einem Montmorillonit betonten Spektrum (72 - 86 % der Tonminerale) im Oligozän und Eozän stieg der Anteil des Illits ständig bis zu seinem heutigen Stand von $> 40\%$ an. Parallel dazu erhöhten sich ebenfalls die Anteile von Kaolinit, Chlorit, Quarz und Feldspat. Diese Veränderung wird im Zusammenhang mit der Vereisung der Antarktis gesehen. Illit ist generell das einzige Tonmineral, das heute bei der Verwitterung in hohen nördlichen Breiten gebildet wird (Carrol 1970). Auf die jüngste Geschichte der Antarktis übertragen, bedeutet das, daß mit einsetzender Klimaverschlechterung auf dem antarktischen Kontinent die Illitbildung ständig an Bedeutung gewann, während die Bildung anderer Tonminerale kontinuierlich zurückging. Erodierende Gletscherströme transportierten die Sedimentfracht ins Meer, wo sie von Meeresströmungen in ihre marinen Ablagerungsräume gebracht wurde. Die Windverfrachtung ist ein weiterer wichtiger Transportmechanismus für lithogenes Material. Bis heute fand sie keinen Eingang in die marin-sedimentologischen Arbeiten der Antark-

tis. DELANY et al. (1967), PARKIN et al. (1970), CHESTER et al. (1971), LANGE (1982) und BLANK et al. (1985) haben den Stoffbestand und Umfang der Aerosolfracht im Atlantik und Pazifik eingehend studiert. Das Korngrößenspektrum der Aerosole umspannt die Ton- und gesamte Siltfraktion. In der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ finden sich Illit, Kaolinit, Chlorit, Montmorillonit, Smektit und sogar Diatomeenskelette (in abnehmender Reihenfolge) sowie Quarz und Feldspat. Dies trifft sowohl für den atlantischen als auch pazifischen Luftraum zu. Meeressediment- und Aerosolproben zeigen in ihrer Mineralzusammensetzung z.T. eine ausgezeichnete Übereinstimmung (Delany 1967, Blank 1985). Die oben zitierten Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß die Aerosolfracht die Hauptressource für die Beckensedimente des Atlantik und Pazifik darstellen. Es liegen Abschätzungen vor (Windom 1969, Leinen & Heath 1979), die besagen, daß der nicht-biogene Anteil der Oberflächensedimente aus 75 - 95 % (!) Aerosolfracht besteht. Sicherlich ist auch ein Teil der kristallinen Komponente über diesen Weg in das Untersuchungsgebiet gelangt. Wie hoch der Eintrag ins Sediment anzusetzen ist, kann aufgrund fehlender Aerosolbeobachtungen nicht gesagt werden. Eine besondere Bedeutung kommt dem Aerosoltransport bei der Verfrachtung von vulkanischem Auswurfmaterial zu. BAKER et al. (1969), ANGELIS et al. (1985) und FROGATT et al. (1986) haben vulkanische Gläser in z.T. beträchtlichen Entfernungen vom Eruptionszentrum im antarktischen Eisschild und Meeressediment nachgewiesen. RUDDIMAN & GLOVER (1972) berichten ebenfalls von großen Transportweiten im nord-atlantischen Raum. In einem Einzugsbereich von ca. 6000 km Radius und mehr (s. Kap. 4.2.3.2, Tab. 4.10: Tabellenunterschrift) befindet sich eine Vielzahl von heute noch aktiven Eruptionszentren in Südamerika, Neuseeland und der Antarktis selbst. Dies erklärt einerseits die weite chemische Variation, die bei den vulkanischen Gläsern im Arbeitsgebiet angetroffen wird, und andererseits ihre große und gleichmäßige Verbreitung im und über das Untersuchungsgebiet hinaus.

Mit einem Beitrag von 13 - 40 % spielen die Fraktionen $> 6,3 \mu\text{m}$ nur eine untergeordnete Rolle in der Fluor-Bilanz der Gesamtproben (s. Kap. 4.2.2). Ihr Mineralbestand war daher nicht Gegenstand eingehender Untersuchungen. Nachfolgende Aufstellung gibt einen Überblick über die angetroffenen Minerale ohne Berücksichtigung ihrer quantitativen Anteile:

Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, braune und grüne Hornblenden, Pyroxen, Granat, Apatit, Glaukonit, vulkanische Gläser, opake Erzmineralphasen, Kieselskelette und andere Schwerminerale. Untersuchungen an der Schwermineralfraktion führten ANGINO & ANDREWS (1968) durch. Ihrer Arbeit ist die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Schwermineralfraktion zu entnehmen.

Der außergewöhnlich hohe Beitrag der Tonfraktion zum Gesamtfluorgehalt ist einerseits Ausdruck der Fluor-Konzentrationen in der Tonfraktion (im folgenden F_{Ton} , s. Kap. 4.2.2, Abb. 4.5 und Tab. 4.6) und andererseits des prozentualen Gewichtsanteils der Tonfraktion am Gesamtsediment (s. Kap. 4.1.1, Tab. 4.1 und Abb. 4.1). Aus dieser Tatsache heraus lassen sich zwei grundlegende Fragen formulieren:

1. Existieren Gesetzmäßigkeiten in der Korngrößenverteilung ? Von welchen Faktoren sind sie abhängig ?
2. Welche Parameter steuern die Fluor-Gehalte der Tonfraktion ?

Das Korngrößenspektrum eines Sediments ist primär von der Strömungsgeschwindigkeit, also der Transportenergie der überlagernden Wassersäule abhängig. Sekundär wird es durch Transportmechanismen wie submarine Rutschungen und Turbidite oder durch eisverfrachtetes Sediment verändert. Die granulometrischen Befunde zeigen, daß im Untersuchungsgebiet der Tonanteil mit wenigen Ausnahmen ab ca. 1500 bis 2000 m Wassertiefe über 25 % beträgt (s. Abb. 4.2). Dementsprechend sind die feinstkörnigen Sedimente an Becken- oder Tiefseestrukturen, wie das King-George-Becken oder das Powell-Becken, gebunden (s. Abb. 4.3). Der Verlauf der Kornsummenkurven von Proben des South Orkney-Plateaus (s. Abb. 4.4) legt einen starken Einfluß von eisverfrachtetem Sediment auf die Korngrößenverteilung nahe. Anteilsmäßig stark betont ist neben der Tonfraktion die Grobsiltfraktion. Ähnliches deutet sich für die Proben aus dem Schelfbereich der Bransfield-Straße an. Aufgrund verschiedener Anhaltspunkte (Korngrößenverteilung, Anteil an biogenem Opal, petrographische Zusammensetzung, geographische Lage und Fluor-Gehalt) handelt es sich bei den Proben 1190-1, 1191-1, 1178-4, 224 und 225 wahrscheinlich um Sedimente, die sekundär verfrachtet bzw. verändert worden sind.

Durch intensive Untersuchungen versuchten ANDERSON et al. (1980), DOMACK et al. (1980), ORHEIM & ELVERHØI (1981), WRIGHT & ANDERSON (1982), ELVERHØI & ROALDSET und ELVERHØI & MAISEY (1983) eine Klassifizierung der Schelf- und Beckensedimente rund um die Antarktis aufzustellen. Diese Einteilungen basieren im wesentlichen auf der granulometrischen Zusammensetzung der Sedimente und beschreiben die Prozesse, die zu ihrer Bildung führten. ANDERSON et al. (1980) unterscheidet "basal tills" im Sinne von Grundmoränen, "residual glacial marine sediments", ausgeschmolzene Eisbergfracht, deren Ton- und Feinsiltfraktion durch Meeresströmungen wegtransportiert wurden und "compound glacial marine sediments" ein Sediment, das sich sowohl aus Eisbergfracht als auch strömungsverfrachtetem Silt zusammensetzt. Letzteres wäre den Proben von South Orkney und u.U. den Schelfproben der Bransfield-Straße gleichzusetzen.

Ein Vergleich der Korngrößenverteilung eigener Proben mit den Kornsummenkurven von ANGINO & ANDREWS (1968) und ANDERSON et al. (1980) führt zu keinem Ergebnis. Die in der Literatur beschriebenen Sedimente enthalten durchweg mehr Grobsilt und Feinsand; ihr Tonanteil ist sehr gering. Für diese Diskrepanz können vielfältige Gründe wie Probenahme, Aufbereitung und Korngrößenbestimmungsverfahren verantwortlich sein. Nicht zuletzt stellt das Sediment ein sensibles System gegenüber Strömungsgeschwindigkeiten dar, die ihrerseits stark von bodenmorphologischen Faktoren abhängig sind. Die Koppelung der Probenahme mit Strömungsmessungen (Richtung und Geschwindigkeit) in Verbindung mit einer detaillierten Aufzeichnung der Meeresbodentopographie würde weitere Informationen für die bearbeiteten Proben liefern. Da diese Daten jedoch nicht vorliegen, kann eine weitergehende Interpretation der granulometrischen Ergebnisse nicht erfolgen.

Welche sedimentpetrographischen Faktoren steuern die Fluor-Gehalte der Tonfraktion? Primär hängt F_{Ton} von der kristallinen Komponente, also der Tonmineralzusammensetzung ab. Wie in Kapitel 4.6 gezeigt werden konnte, weisen alle untersuchten Proben ein uniformes Tonmineralspektrum auf. Unterschiede in der Fluor-Konzentration der kristallinen Komponente (im folgenden $F_{\text{krist.}}$, s. Abb. 4.9) beruhen demzufolge auf wechselnden Anteilen einzelner Tonmineralphasen. Illit als Hauptgemengteil (>40 %)

besitzt zusammen mit Montmorillonit (Spurengemengenteil, < 5 %) im Mittel die höchsten Fluor-Gehalte. Da Kaolinit, als weiteres Hauptgemengenteil, und Montmorillonit quantitativ sowohl in den Sedimenten der Bransfield-Straße als auch der Weddell-See (hier übergeordneter Begriff für Powell-Becken, Weddell-See und South Orkney) zu gleichen Teilen vorhanden ist, erklären sich die Unterschiede in $F_{\text{krist.}}$ durch die verschiedenen hohen Anteile von Illit in beiden Sedimentationsräumen. Diese Feststellung steht in voller Übereinstimmung mit den Befunden von CARPENTER (1969). Er schreibt dazu: "Highest F (Fluorine) values not associated with areas of submarine volcanism, but with illites ...". Da er Proben aus gemäßigten Breiten des Atlantik und Pazifik untersuchte, kann es sich hierbei um eine Feststellung handeln, die für rezente marine Sedimente generelle Gültigkeit besitzt.

Erstmals wurde in der Chemie mariner Sedimente versucht, mit einer Methode von EBERHARDT et al. (1972, s. Kap. 4.2.2) den durch Ionenaustausch freisetzbaren Fluoridanteil im Sediment zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, daß ca. 50 % des gemessenen Gesamtfluors adsorptiv an die Oberflächen der Minerale gebunden ist. Bei einer Korngröße zwischen 4,2 und 6,0 μm ist der oberflächenkorrelierte Fluoridanteil (= durch Ionenaustausch freisetzbare Anteil) gleich der volumenkonstanten Fluor-Konzentration. Außerdem stellte sich heraus, daß 70 % des F_{Ton} (!) adsorptiv gebunden vorliegt. HOBNER (1969) untersuchte die Anionenaustauschkapazität der Tonminerale an verschiedenen Illiten, einem Kaolinit und einem Montmorillonit. Dabei konnte er feststellen, daß bei Illit die Fluor-Adsorptionskapazität 1 - 4 mal so hoch ist wie der fest eingebaute Fluoranteil. Bei Kaolinit ist sie 10 mal, bei Montmorillonit sogar 30 mal so hoch. Gleichzeitig betont er jedoch, daß seinen Analysen zufolge unter natürlichen Bedingungen nicht alle austauschaktiven Positionen dieser Tonminerale vom Fluorid besetzt sind. Hierin könnte der entscheidende Grund für die festgestellte Unterbesetzung von 35 % bzw. 43 % der möglichen Oberflächenpositionen in den untersuchten Proben der Weddell-See und des Powell-Beckens liegen. Nimmt man die Mengenverhältnisse von Illit, Kaolinit und Montmorillonit in diesen Proben (ungefähr 40 % : 40 % : 5 %) und setzt die von HOBNER ermittelten Adsorptionskapazitäten für Fluor ein, so ergibt sich ein Verhältnis für adsorptiv zu fest einge-

bautem Fluor von 7 : 1. Da die mittlere Unterbesetzung ca. 40 % beträgt, reduziert sich dieses Verhältnis auf 4,4 : 1. Aus den vorliegenden Ergebnissen der eigenen Untersuchungen errechnet sich ein Verhältnis von 2,3 : 1. Berücksichtigt man, daß in diesem Rechenansatz Montmorillonit mit einem Anteil von 5 % eingeht, der in diesen Sedimenten als Maximalwert anzusehen ist und daß bei der Korngrößentrennung 3 - 5 prozentige Fluor-Verluste auftreten, so kann größenordnungsmäßig eine gute Übereinstimmung zwischen den eigenen und HÖBNER'S Ergebnissen festgestellt werden. Es konnte damit gezeigt werden, daß die Methode von EBERHARDT et al. (1972) übertragbar ist und auch bei sedimentgeochemischen Fragen eine hohe Aussagekraft besitzt.

Die amorphe Komponente verändert die Fluor-Konzentration in der Tonfraktion auf zweierlei Art und Weise: Die Gesamtfraktion der vulkanischen Gläser hat einen Fluor-Gehalt von 2125 ppm (s. Kap. 4.2.3.2). Durch ihren Anteil von 1 bis 3 Gew.-% an der Tonfraktion erhöht sie F_{Ton} gegenüber $F_{\text{krist.}}$ um ca. 16 - 38 ppm (dies sind nicht 1 % - 3 % von 2125 ppm, da der 1 - 3 prozentige Anteil von $F_{\text{krist.}}$, der durch das vulkanische Glas ersetzt wird, in Abzug gebracht werden muß). Biogener Opal besitzt 15 ppm Fluor. Er "verdünnt" sozusagen die kristalline Komponente und verringert

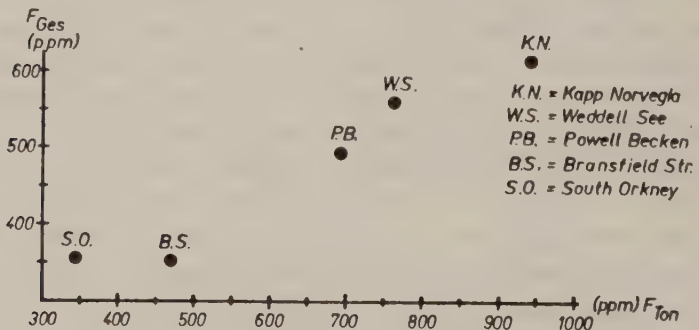


Abb. 5.1: Es existiert eine direkte Abhängigkeit der Fluor-Konzentration in der Gesamtprobe von der Konzentration in ihrer Tonfraktion. Der Korrelationskoeffizient beträgt $r = +0,88$, >95 % Sicherheit.

F_{Ton} in Höhe seines Gewichtsanteils an der Tonfraktion. Da die Fluor-Konzentration in der Gesamtprobe positiv zum Fluor-Gehalt der Tonfraktion korreliert ist (s. Abb. 5.1) und dieser wiederum vom biogene Opalanteil abhängt, beruhen die hohen Gesamtfluorkonzentrationen in der Weddell-See und dem Powell-Becken, sowie die mittleren und niedrigen Konzentrationen von South Orkney und der Bransfield-Straße auf den verschiedenen hohen Kieselskelettanteilen im Sediment (s. Abb. 4.13 und Tab. 4.7).

Wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, bilden sich aus den Diatomeenbruchstücken durch Agglutination oder Agglomeration relativ große Körper, die 30 bis 200 m/Tag absinken. Daher muß die Bioproduktion an der Wasseroberfläche den Sedimenteintrag regeln. WEFER et al. (1985) und GROBE (1985) betonen die Abhängigkeit der Phytoplankton-Produktion von den Faktoren Meereisbedeckung, Insolationsrate und Stabilität der Wassersäule. Partikelfluxexperimente in der Bransfield-Straße zeigen ein deutliches Produktionsmaximum während der meereisfreien Zeit im Südsommer (Januar, Februar). Mit zunehmender Meereisbedeckung nimmt der Anteil an biogenem Opal in den Sedimentfallen ständig ab. Bei vollständiger Meereisbedeckung bleibt jedoch der Eintrag in die Fallen noch immer bei 60 % des Maximalbetrages in den Sommermonaten. Es muß daher mit einem Eintrag strömungsverfrachteter Diatomeenskelette aus eisfreien Zonen gerechnet werden. Der Einfluß der Insolationsrate und der Wassersäule ist bisher noch nicht geklärt. Aufgrund der geographischen Lage bietet die Bransfield-Straße und South Orkney im Vergleich zur Weddell-See tatsächlich die günstigeren Lebensbedingungen für Phyto- und Zooplankton in Bezug auf die Meereisbedeckung.

Da die amorphe Komponente in der Tonfraktion im wesentlichen aus biogenem Opal mit einem hohen SiO_2 -Gehalt besteht, stellt sich die Frage, ob der gemessene SiO_2 -Gehalt der Gesamtprobe in Zusammenhang mit der amorphen Komponente steht. In Abbildung 5.2 wurden deshalb die SiO_2 -Gehalte gegen die Gewichtsanteile der amorphen Komponente gestellt. Für die Proben aus dem King-George-Becken, von South Orkney und Kapp Norvegia bestehen positive Korrelationen. Sie können trotz der unterschiedlich hohen Kieselsäure-Gehalte nicht voneinander getrennt werden, da alle Proben fast auf derselben Regressionsgeraden zu liegen kommen. Ebenfalls ist

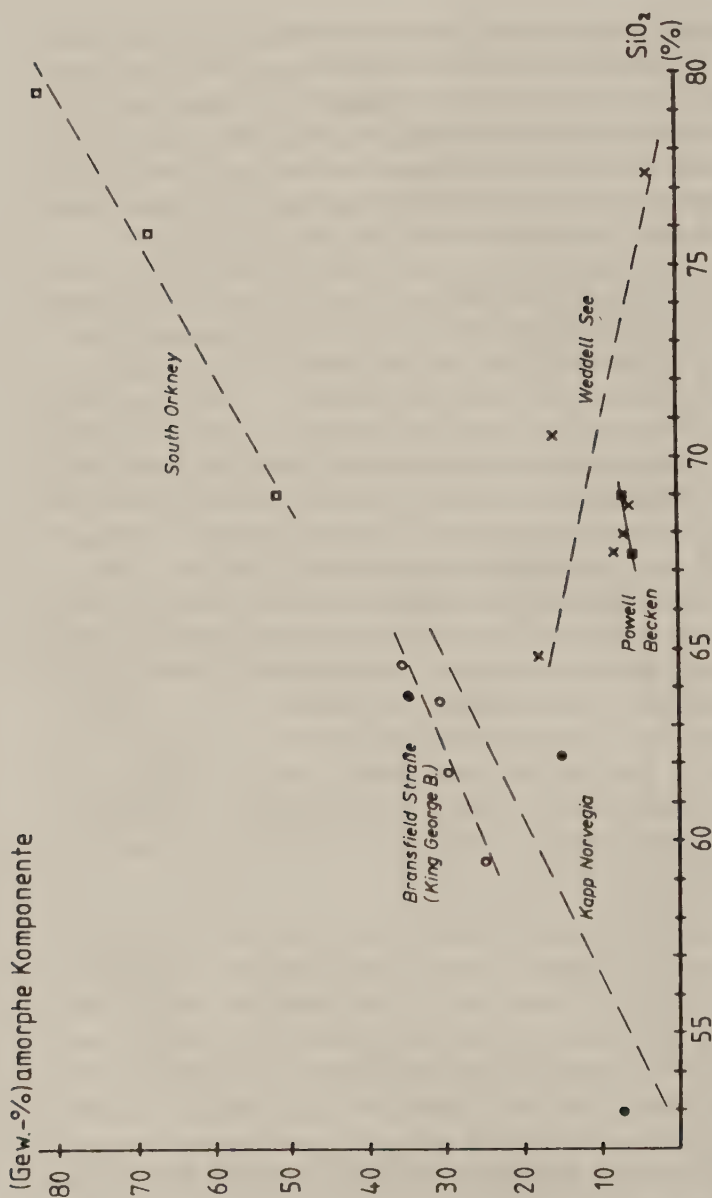


Abb. 5.2: Die SiO_2 -Gehalte der Gesamtproben sind positiv mit den Gewichtsanteilen der amorphen Komponente in der Tonfraktion der Proben von South Orkney, Bransfield-Straße und Kapp Norvegia korreliert. Die Weddell-See und das Powell-Becken heben sich von diesen Sedimenten deutlich ab.

eine Trennung der Weddell-See- und Powell-Becken-Sedimente nicht möglich. Sie heben sich jedoch deutlich von den anderen Proben ab.

Aufgrund der wechselnden Gehalte des biogenen Opals kann es bei geochemischen Untersuchungen der Gesamtproben zu drastischen Elementgehalts-Verschiebungen kommen. Dies führt u.U. ohne genaue Kenntnisse der petrographischen Zusammensetzung zu groben Mißdeutungen hinsichtlich der geochemischen Beschaffenheit der Proben und letztlich auch der Ausgangsgesteine des Detritus. Der Unterschied von 30 % SiO_2 in der Gesamtprobe zwischen dem Sediment von Kapp Norvegia und South Orkney geht ausschließlich auf den Anteil an biogenem Opal zurück.

Als letzter Punkt soll der mögliche Einfluß der Apatitausfällung und Phosphoritisierung von organischen Resten auf die Fluor-Gehalte der untersuchten Sedimente angesprochen werden. BATURIN & SHISHKINA (1973), JAHNKE et al. (1983) und FROELICH et al. (1983) konnten zeigen, daß es im Bereich des mexikanischen, peruanischen und chilenischen Schelfbereiches zu rezenter Apatitbildung kommt. Sie ist auf organisch angereicherte Sedimente beschränkt. Dabei bildet das in organischen Resten reichlich vorhandene Phosphat durch Fluor-Aufnahme aus dem Meer- bzw. Porenwasser nach FROELICH et al. (1983) bevorzugt Karbonatapatit. Diese Neubildung ist gekoppelt mit einer Abnahme von Phosphat und Fluor im Porenwasser bei gleichzeitiger Zunahme der Fluor-Konzentration im Sediment. Mehrere Indizien sprechen gegen eine momentane Apatitbildung im Untersuchungsgebiet. In den Röntgendiffraktogrammen wurde kein Apatit festgestellt. Die Fluor-Gehalte in den Sedimentkernen sind nicht teufenabhängig und nehmen auch nicht mit der Tiefe zu; Phosphat und Fluor im Porenwasser (Müller, frendl. Mitt., 1983) sind nicht korreliert, Phosphat nimmt nicht mit der Tiefe ab. Diagenetische Neubildungen von Phosphoriten, wie sie BATURIN & SHISHKINA (1973) beschreiben, kann für die Oberflächensedimente ausgeschlossen werden. Es kann daher gesagt werden, daß die Fluor-Gehalte der untersuchten Sedimente durch diese Vorgänge nicht beeinflußt werden.

6 FOLGERUNGEN

Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

1. Die untersuchten Gesamtproben variieren in ihren Fluor-Gehalten zwischen 243 ppm und 800 ppm. Die Proben eines Sedimentationsraumes (Bransfield-Straße, Powell-Becken, South Orkney und nordwestliche Weddell-See) weisen annähernd gleiche Konzentrationen auf. Zwischen den Sedimentationsräumen bestehen signifikante Unterschiede im mittleren Fluor-Gehalt.
2. Im Durchschnitt führen die Proben 423 ppm Fluor. Verglichen mit den Literaturwerten sind sie somit um ca. 40 % niedriger.
3. Die Ton- und Feinsiltfraktionen als Hauptfluorlieferanten tragen in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung zwischen 60 % und 87 % zum Gesamtfluorgehalt der Proben bei. Der Gesamtfluor-Gehalt ist demzufolge mit dem Gewichtsanteil der Fraktionen $< 6,3 \mu\text{m}$ im Sediment positiv korreliert.
4. Die Fluor-Konzentration in der Tonfraktion wird durch drei Größen bestimmt:

Tonmineralzusammensetzung (kristalline Komponente):

Die petrographische Zusammensetzung der Tonfraktion aller Proben ist uniform. Sie besteht aus folgenden Phasen: Illit, Kaolinit, Chlorit, Montmorillonit, Smektit, Wechschelschicht-Minerales, Quarz und Feldspat. Die Fluor-Gehalte der kristallinen Komponente werden im wesentlichen durch wechselnde Anteile des Hauptfluorträgers Illit bestimmt und betragen in der Bransfield-Straße zwischen 511 und 557 ppm, in der Weddell-See, dem Powell-Becken und South Orkney 724 bis 825 ppm. Die Tonfraktion besteht aus 23 - 97 % kristalliner Komponente.

Vulkanische Gläser (amorphe Komponente):

Im Mittel führt die Gesamtheit aller vulkanischen Gläser im Untersuchungsgebiet 2125 ppm Fluor. Der Anteil an vulkanischem Glas beträgt in der Tonfraktion 1 - 3 Gew.-%. Es trägt mit ca. 16 - 38 ppm zur Fluor-Konzentration der Tonfraktion bei.

Biogener Opal (amorphe Komponente):

Biogener Opal hat einen Fluor-Gehalt von 15 ppm. Sein Anteil an der Tonfraktion schwankt zwischen 3 und 77 Gew.-%. Aufgrund seines minimalen Fluor-Gehaltes "verdünnt" biogener Opal sowohl die Tonfraktion als auch die Gesamtprobe in Bezug auf Fluor bei gleichzeitiger Erhöhung der SiO_2 -Konzentration. Da die Tonfraktion mit bis zu 87 % am Gesamtfluor-Gehalt beteiligt ist, bedeutet ihre Verdünnung durch 50 Gew.-% biogenen Opals eine Reduktion der Fluor-Gehalte um 43,5 %.

5. In den Sedimenten des Powell-Beckens und der Weddell-See sind 50 % des Fluorids adsorptiv an den Oberflächen der Minerale gebunden. In der Tonfraktion beträgt das Verhältnis adsorptiv zu fest eingebautem Fluor 2,3 : 1, bei der Korngröße 4 - 6 μm 1 : 1.
6. Vertikale Fluor-Verteilungen in den Sedimentkernen zeigen keine Abhängigkeit zwischen dem Fluor-Gehalt im Sediment und der Probertiefe im Kern. Die Fluor-Konzentrationen im Porenwasser nehmen mit der Teufe ab.
7. Der korngrößenabhängige Gewichtsanteil von biogenem Opal spiegelt das biologische Geschehen an der Wasseroberfläche wider. Durch Freßvorgänge werden Diatomeengehäuse auf 1 - 10 μm zerkleinert. Die höchsten Gehalte an amorpher Komponente werden daher in der Fraktion 2 - 6,3 μm gemessen.
8. Durch die Anwesenheit von biogenem Opal im Sediment kommt es zu einer Anreicherung von SiO_2 in der Probe. In Abhängigkeit von seinem Anteil kann sich die chemische Pauschal-Zusammensetzung der Probe drastisch verändern.
9. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse können zwei großräumige Sedimentationsgebiete geochemisch unterschieden werden. Die Sedimente der Bransfield-Straße führen signifikant geringere Fluor-Gehalte als die Weddell-See-Proben. Die Fluor-Gehalte der South Orkney-Proben sind mit denen der Weddell-See Proben fast identisch.

10. Für eine korrekte Interpretation der Fluor-Gehalte antarktischer Meeressedimente müssen zumindest folgende Parameter bekannt sein: die Korngrößenverteilung, die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Tonmineralfraktion und der Gewichtsanteil von vulkanischen Gläsern sowie von biogenem Opal. Das Auftreten authigener Mineralneubildungen wie Apatit und Glaukonit muß überprüft und berücksichtigt werden. Dies gilt ebenfalls für Kalkschalenreste mariner Mikroorganismen.

LITERATURVERZEICHNIS

- ABBEY, S. (1977): Studies in "Standard Samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. - Geol. Surv. Canad. Pap. 77-34, Part 5: Edition of "usable" values: 22
- ADELUNG, D. (1983): Fluor im antarktischen Ökosystem. - Berichte zur Polarforschung, 10
- AIIS (1986): Antarktis - das letzte Paradies. - Trotzdem Verl., Grafenau: 49-63
- ANDERSON, J.B.; KURTZ, D.D.; DOMACK, E.W. & BALSHAW, K.M. (1980): Glacial and glacial marine sediments of the Antarctic continental shelf. - J. Geol., 88: 399-414
- ANDERSON, J.B. (1984): Marine geology of the Weddell Sea Region. - unpubl.
- ANGELIS M.; FEHRENBACH, L.; JEHANNO, C. & MAURETTE, M. (1985): Micro-metre-sized volcanic glasses in polar ices and snows. - Nature, 317: 52-54
- ANGINO, E.E. & ANDREWS, R.S. (1968): Trace element chemistry, heavy minerals, and sediment statistics of Weddell Sea sediments. - J. Sed. Petrol., 38, No. 2: 634-642
- BAKER, P.E.; DAVIS, T.G. & ROOBOL, M.J. (1969): Volcanic activity at Deception Island in 1967 and 1969. Nature, 224: 553-560
- BATURIN, G.N. & SHISHKINA, O.V. (1973): Behavior of fluorine during phosphorite formation in the ocean. - Oceanology, 13: 523-527
- BEZRUKOV, P.L. (1955): Distribution and rate of sedimentation of silica silts in the Sea of Okhotsk. - Dokl. Akad. Nauk., UdSSR, 13: 474-476
- BINDER, G. (1986): Die Diadochie von Fluor, Chlor und Hydroxyl in Apatiten aus magmatischen und metamorphen Gesteinen.- Diss. Fak. Geowiss., Uni München
- BISCAYE, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. - Geol. Soc. Amer. Bull., 76: 803-832
- BLANK, P. & KLEMM, W. (1983): Zum Fluorgehalt von Kaolinen und Tonen unter besonderer Berücksichtigung der Kaoline des Kemmlitzer Lagerstättenreviers. - Silikattechnik, 34, Nr. 7: 198-203
- BLANK, M.; LEINEN, M. & PROSPERO, J.M. (1985): Major Asian aeolian inputs indicated by the mineralogy of aerosols and sediments in the Western North Pacific. - Nature, 314: 84-86
- CALVERT, S.E. (1966): Accumulation of diatomaceous silica in the sediments of the Gulf of California. - Geol. Soc. Amer. Bull., 77: 569-596

- CAMMANN, K. (1973): Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. - Springer Verlag, Berlin: 67-74
- CARPENTER, R. (1969): Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 1153-1167
- CARROLL, D. (1970): Clay minerals in Arctic ocean sea-floor sediments. - *J. Sed. Petrol.*, 40, No. 3: 814-821
- CARVER, R.E. (1971): Procedures in sedimentary petrology. - J. Wiley & Sons, New York: 69 ff.
- CHESTER, R. & ELDERFIELD, H. (1968): The infrared determination of opal in siliceous deep-sea sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32: 1128-1140
- CHESTER, R.; ELDERFIELD, H. & GRIFFIN, J.J. (1971): Dust transported in the northeast and southeast trade winds in the Atlantic Ocean. - *Nature*, 233: 474-476
- CORRENS, C.W. (1957): Über die Geochemie des Fluors und Chlors. - *N. Jb. Min. Abh.*, 91: 239-256
- DEACON, G.E.R. & FOSTER, T.D. (1977): The boundary region between the Weddell Sea and Drake Passage currents. - *Deep-Sea Res.*, 24: 505-510
- DEACON, G.E.R. (1979): The Weddell Gyre. - *Deep-Sea Res.*, 26A: 981-995
- DEHM, R. (1983): Sb-Bodenprospektion in der südlichen Toscana, Italien, und lagerstättenkundliche Implikationen. - Diss., Fak. Geowiss., Uni München: 54
- DELANY, A.C.; PARKIN, D.W.; GRIFFIN, J.J.; GOLDBERG, E.D. & REIMANN, B.E.F. (1967): Airborne dust collected at Barbados. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31: 885-909
- DEMASTER, D.J. (1981): The supply and accumulation of silica in the marine environment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1715-1732
- DOMACK, E.; ANDERSON, J.B. & KURTZ, D.D. (1980): Clast shape as an indicator of transport and depositional mechanisms in glacial marine sediments: George V continental shelf, Antarctica. - *J. Sed. Petrol.*, 50, No. 3: 813-820
- DUNBAR, R. (1983): Manuskript ohne Titel, unveröffentlicht.
- EBERHARDT, P.; GEISS, J.; GRAF, H.; GRÜGLER, N.; MENDIA, N.D.; MÜRGELI, M.; SCHWALLER, H.; STETTLER, A.; KRAHENBÖHL, U. & GUNTEN, H.R.v. (1972): Trapped solar wind noble gases in APOLLO 12 LUNAR fines 12001 and APOLLO 11 breccia 10046. - *Proc. LUNAR Sci. Conf. 3rd*: 1821-1856

- EISMA, D. & van de GAAST, S.J. (1971): Determination of opal in marine sediments by x-ray diffraction. - *Neth. J. Sea Res.*, 5: 382-389
- ELVERHØI, A. & MAISEY, G. (1983): Glacial evasion and morphology of the Eastern and Southeastern Weddell Sea shelf. - in: *Antarctic Earth Science*, Australian Academy of Science Press, Canberra: 483-487
- ELVERHØI, A. & ROALDSET, E. (1983): Glaciomarine sediments and suspended particulate matter, Weddell Sea shelf, Antarctica. - *Polar Res.*, 1: 1-21
- FANNING, A.K. & PILSON, M.E.Q. (1974): The diffusion of dissolved silica out of deep-sea sediments. - *J. Geophys. Res.*, 79, No. 9: 1293-1297
- FARZANEH, A. & TROLL, G. (1977): Pyrohydrolysis for the rapid determination of small and large amounts of fluorine in fluorides, silicate minerals and rocks using an ionselective electrode. - *Geochem. J. (Japan)*, 11: 177-181
- FARZANEH, A. (1979): Analytik, Verteilung und Verhalten des Fluors. - *Diss. Uni München*: 24-27
- FLANAGAN, F.J. (1976): Descriptions and analyses of eight new USGS rock standards. - *Geol. Surv. Prof. Pap.*, 840: 71-73
- FLEISCHER, M. & ROBINSON, W.O. (1963): Some problems of the Geochemistry of fluorine. - in: Shaw, D.M. (ed.), "Studies in Analytical Geochemistry". - Toronto (Univ. of Toronto Press): 58-75
- FOSTER, T.D. & CARMACK (1976): Temperature and salinity structure in the Weddell Sea. - *J. Phys. Oceanog.* 6: 36-44
- FRÜHLICH, F. (1963): Bestimmung kleiner Fluorgehalte in Tonen. - *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 40: 567-569
- FROELICH, P.N.; KIM, K.H.; JAHNKE, R.; BURNETT, W.C.; SOUTAR, A. & DEAKIN, M. (1983): Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: Uptake from seawater. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1605-1612
- FROGGATT, P.C.; NELSON, C.S.; CARTER, L.; GRIGGS, G. & BLACK, K.P. (1986): An exceptionally large late Quarternary eruption from New Zealand. - *Nature*, 319: 578-582
- FOCHTBAUER, H. & MÖLLER, G. (1970): *Sedimente und Sedimentgesteine*. - E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart: 196 ff
- GALEHOUSE, S. (1971): Sedimentation analysis. - In: CARVER, R.E. (ed.): *Procedures in Sedimentary Petrology*. - John Wiley & Sons, New York: 69 ff.
- GERSONDE, R. & WEFER, G. (1985): Sedimentation of biogenic siliceous particles in Antarctic waters (Atlantic sector). - *Marine Micropaleontology*

- GILL, A.E. & TURNER, J.S. (1969): Some new ideas about the formation of Antarctic Bottom Water. - *Nature*, 224: 1287-1288
- GILL, A.E. (1973): Circulation and bottom water production in the Weddell Sea. - *Deep-Sea Res.*, 20: 111-140
- GOLDBERG, E.D. (1958): Determination of opal in marine sediments. - *J. Marine Res.*, 17: 178-182
- GOLDBERG, E.D. & GRIFFIN, J.J. (1964): Sedimentation rates and mineralogy in the South Atlantic. - *J. Geophys. Res.*, 69: 4293-4309
- GORDON, A.L. (1983): Polar Oceanography. - *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 21, No. 5: 1124-1131
- GORDON, A.L. & HUBER, B.A. (1984): Thermohaline stratification below the southern ocean sea ice. - *J. Geophys. Res.*, 89, No. C1: 641-648
- GRIGOREV, D.P. (1939): in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Weinheim Verlag, 8. Auflage, 1959
- GROBE, H. (1985): Pleistozäne Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia. - *Diss. Uni. Kiel*.
- GROBE, H. (1986): Sedimentation processes on the Antarctic continental margin at Kapp Norvegia during the late Pleistocene. - *Geol. Rundschau*, 75: 97-104
- GROMET, L.P.; DYMEK, R.F.; HASKIN, L.A. & KOROTEV, R.L. (1984): The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2469-2482
- HAHN-WEINHEIMER, P.; HIRNER, A. & WEBER-DIEFENBACH, K. (1984): Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). - *Viehweg Verlag, Wiesbaden*
- HEMPEL, G. (1986): Fünf Jahre Schwerpunktprogramm "Antarktisforschung" der DFG - Rückblick und Ausblick. - *Berichte zur Polarforschung*, 29: 6-10
- HOLLER, P. (1985): Geotechnical properties of Antarctic deep sea sediments. - *"Meteor" Forsch.-Ergeb.*, C, 39: 23-36
- HOLLISTER, Ch.D. & ELDER, R.B. (1969): Contour currents in the Weddell Sea. - *Deep-Sea Res.*, 16: 99-101
- HUANG, W.H. & VOGLER, D.L. (1972): Dissolution of opal in water and its water content. - *Nature, Phys. Sci.*, 235: 157-158
- HOBNER, M. (1969): Geochemische Interpretation von Fluorid/Hydroxid-Austauschversuchen an Tonmineralen. - *Ber. Dt. Ges. geol. Wiss.*, B 14: 5-15

- HURD, D.C. (1972): Factors affecting the solution rate of biogenic opal in seawater. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 15, 4: 411-417
- HURD, D.C. (1973): Interactions of biogenic opal, sediment and seawater in the Central Equatorial Pacific. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 2257-2282
- JACOBS, M.B. (1974): Clay mineral changes in Antarctic Deep-Sea sediments and Cenozoic climatic events. - *J. Sed. Petrol.*, 44, No. 4: 1079-1086
- JAHNKE, R.A.; EMERSON, S.R.; ROE, K.K. & BURNETT, W.C. (1983): The present day formation of apatite in Mexican continental margin sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 259-266
- JANDER, G. & BLASIUS, E. (1965): *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. - S. Hirzel Verlag, Stuttgart
- JENKINS, R.; GOULD, R.W. & GEDCKE, D. (1981): *Quantitative x-ray spectrometry*. - Marcel Dekker Verlag, New York: 586 ff.
- JOYCE, T.M.; ZENK, W. & TOOLE, J.M. (1978): The anatomy of the Antarctic Polar Front in the Drake Passage. - *J. Geophys. Res.*, 83, No. C12: 6093-6113
- KAMATANI, A. (1971): Physical and chemical characteristics of biogenous silica. - *Marine Biology*, 3, No. 2: 89-95
- KATO, K. & KITANO, Y. (1968): Solubility and dissolution rate of amorphous silica in distilled and seawater at 20°C. - *J. Oceanogr. Soc. Jap.*, 24: 147-152
- KELLER, W.D. (1970): Environmental aspects of clay minerals. - *J. Sed. Petrol.*, 40, No. 3: 788-854
- KLEMM, W. & BLANKENBURG, H.-J. (1980): Zum Fluorgehalt im Quarz. - *Z. angew. Geol.*, 26: 24-26
- KLEPIKOV, V.V. (1960): Bottom waters of the Weddell Sea. - *Soviet Antarctic Exped. Inf. Bull.*, 2: 227-230
- KÜSTER, E. (1960): *Mechanische Gesteins- und Bodenanalyse*. - Carl Hanser Verlag, München: 45 ff.
- KOKUBU, N. (1956): Fluorine in rocks. - *Mem. Fac. Sci. Kymha Univ., Ser. C* 2, No. 3: 95
- KORITNIG, S. (1951): Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1: 89-116 (in: WEDEPOHL 1974)
- LANGE, H. (1982): Distribution of chlorite and kaolinite in eastern Atlantic sediments off North Africa. - *Sedimentology*, 29: 427-431

- LEDBETTER, M.T. & CIESIELSKI, P.F. (1981): Bottom-current erosion along a traverse in the South Atlantic Sector of the southern ocean. - *Marine Geol.*, 46: 329-341
- LEINEN, M. & HEATH, G.R. (1981): in Blank et al. (1985): Major Asian eolian inputs indicated by the mineralogy of aerosols and sediments in the western North Pacific. - *Nature*, 314: 84-86
- LISITSYN, A.P. (1969): Recent sedimentation in the Bering Sea. - IPST Press, Jerusalem: 614 ff.
- LOKKA, L. (1943): in Gmellins Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim Verlag, 8. Auflage, 1959
- MACHACEK, V.; RUBESKA, I.; SIXTA, V. & SULCEK, Z. (1976): The beryllium, fluorine, lithium, copper, zinc and strontium contents of USGS standard rock samples STM-1, RGM-1, QLO-1, SLO-1, MAG-1, SDC-1 and SGR-1. - *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 840: 73-77
- MACKENZIE, F.J. & GARRELS, R.M. (1965): Silicates, Reactivity with sea water. - *Science*, 150: 57-58
- McCOY, F.W. (1985): Mid-core flow-in: Implications for stretched stratigraphic sections in Piston Cores. - *J. Sed. Petrol.*, 55, No. 4: 608-610
- MOLLER, G. (1964): Methoden der Sediment-Untersuchung. - E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart: 81 ff.
- MOLLER, P. (1982): Forschungsbericht, unveröffentlicht
- NEUBAUER, W. (1982): Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von Bor in Silikaten und seine Anwendung auf geochemische Fragestellungen. - Diss. Uni. München
- NICHOLSON, K. (1983): Fluorine determination in Geochemistry: Errors in the electrode method of analysis. - *Chemical Geology*, 38: 1-22
- NIEDERBUDDE, E.A. & SCHWERTMANN, U. (1980): Clay mineralogy of soils. - *Geol. Jb.*, D 39: 99-114
- ORHEIM, O. & ELVERHØI, A. (1981): Model for submarine glacial deposition. *Annals of Glaciology*, 2: 123-128
- OSTERBERG, C.L.; CAREY, A.G. & CURL, H. (1963): Acceleration of sinking rates of radionuclides in the ocean. - *Nature*, 200: 1276-1277
- PARKIN, D.W.; PHILLIPS, D.R. & SULLIVAN, R.A.L. (1970): Airborne dust collections over the North Atlantic. - *J. Geoph. Res.*, 75, No. 9: 1782-1793
- RICE, D.T. (1982): An induction furnace pyrohydrolysis/standard addition ion-selective electrode method for determining fluorine in coal, rocks etc.. - Chemical Laboratory Report 82/7, Project No. L135: 1-30

- ROUTSCHKA, G.; BUTTGEREIT, Ch. & BERGER, U. (1970): Die Gehalte an Fluor in feuerfesten Tonen und Schamotte und die Beeinflussung der Fluorabgabe beim Brand der Schamotteerzeugnisse. - Sprechsaal, 103, Nr. 20: 901-906
- RUDDIMAN, W.F. & GLOVER, L.K. (1972): Vertical mixing of ice-rafted volcanic ash in North Atlantic sediments. - Geol. Soc. Amer. Bull., 83: 2817-2836
- SALMANG, H. & SCHOLZE, H. (1968): Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik. - Springer Verlag, Berlin: 226 ff.
- SAUERER, A. (1986): Bor in Gesteinen und Mineralen des NO-Bayrischen Kristallins. Ein Beitrag zum Verhalten des Elementes Bor im geochemischen Kreislauf. - Diss. Uni. München, in Vorbereitung
- SCHÜNWIESE, C.-D. (1985): Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. - Gbr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart: 128-132
- SCHRÜDER, M. (1983): Beschreibung einer Salzgehaltsfront in der östlichen Bransfield-Straße, dem Ursprungsgebiet der Weddell-Scotia-Konfluenz. - Dt. hydrograph. Zeit. 36: 217-235
- SCHROLL, E. (1975 u. 1976): Analytische Geochemie. I. Methodik. II. Grundlagen und Anwendung. - Enke Verlag, Stuttgart, 1: 292 ff., 2: 374 ff.
- SEABROOKE, J.N.; HUFFORD, G.L. & ELDER, R.B. (1971): Formation of Antarctic Bottom Water in the Weddell Sea. - J. Geoph. Res., 76, No. 9: 2164-2178
- SERAPHIM, R.H. (1951): Some aspects of the geochemistry of fluorine. - Thesis Mass. Inst. of Techn.
- SIEVER, R. (1962): Silica solubility, 0°-100°C, and the diagenesis of siliceous sediments. - J. Geol., 70: 127-151
- SHEPHERD, E.S. (1940): Note on the fluorine content of rocks and ocean-bottom samples. - Amer. J. Sci., 238: 117-128
- SHISHKINA, O.V. (1966): Fluorine in oceanic sediments and their pore solutions. - Geochem. Intern., 3: 152-159
- SHISHKINA, O.V.; BATURIN, G.N. & BYKOVA, U.S. (1972): Fluorine in the sediments and ooze water of highly productive parts of the oceans. - Geokkimiya, 8: 988-996
- SOEVIK, T. & BRAEKKAN, O.R. (1979): Fluoride in Antarctic Krill (Euphausia superba) and Atlantic Krill (Meganyctiphanes norvegica). - J. Fish Res. Board Can., 36: 1414-1416

- STECHER, O. (1983): Fluorine in twenty-two international standard rock samples and a compilation of Fluorine values for the USGS Reference Samples. - *Geostandards Newsletter*, 7, No. 2: 283-287
- TROLL, G.; FARZANEH, A. & CAMMANN (1977): Rapid determination of fluoride in mineral and rock samples using an ion-selective electrode. - *Chem. Geol.*, 20: 295-305
- TROLL, G. & FARZANEH, A. (1980): Determination of fluorine, chlorine and water in eight USGS Reference Samples. - *Geostandards Newsletter*, 4, No. 1: 37-38
- TROLL, G. & SAUERER, A. (1985): Determination of trace amounts of boron in geological samples with carminic acid after extraction with 2-ethylhexane-1,3-diol. - *Analyst*, 110: 283-286
- WEDEPOHL, K.H. (1974): *Handbook of Geochemistry*. - Springer Verlag, Berlin, Vol. 2, (s. KORITNIG 1951)
- WEFER, G.; SUESS, E.; BALZER, W.; LIEBEZEIT; MOLLER, P.J.; UNGERER, A.C. & ZENK, W. (1982): Fluxes of biogenic components from sediment trap deployment in circumpolar waters of the Drake Passage. - *Nature*, 299: 145-147
- WEISS, R.F.; ØSTLUND, H.G. & CRAIG, H. (1979): Geochemical studies of the Weddell Sea. - *Deep-Sea Res.*, 26 A: 1093-1120
- WENTZEL, K.F. (1965): Fluorhaltige Immissionen in der Umgebung von Ziegeleien. - *Staub*, 25, Nr. 3: 121-125
- WHITWORTH III, T.; NOWLIN JR., W.D. & WORLEY, S.J. (1982): The net transport of the Antarctic Circumpolar Current through Drake Passage. - *J. Phys. Ocean.*, 12: 960-971
- WILLIAMS, L.A.; PARKS, G.A. & CRERAR, D.A. (1985): Silica diagenesis, I. Solubility controls. - *J. Sed. Petrol.*, 55: No. 3: 301-311
- WINDOM, H.L. (1969): in Blank et al. (1985): Major Asian aeolian inputs indicated by the mineralogy of aerosols and sediments in the western North Pacific. - *Nature*, 314: 84-86
- WITTSTOCK, R.-R. & ZENK, W. (1983): Some current observations and surface T/S distribution from the Scotia Sea and the Bransfield Strait during early austral summer 1980/81. - "Meteor" *Forsch.-Ergebnisse Reihe A/B*, 24: 77-86
- WRIGHT, R. & ANDERSON, J.B. (1982): The importance of sediment gravity flow to sediment transport and sorting in a glacial marine environment: Eastern Weddell Sea, Antarctica. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 93: 951-963

ANHANG

A.I. Verzeichnis der Stationspunkte

In der Spalte "Gerät" haben die verwendeten Abkürzungen folgende Bedeutungen:

KAL	Kastenlot 30 cm Kantenlänge, 6 m und 12 m lange Kästen
SL	Schwerelot mit 6 m und 12 m Rohr
KG	Kastengreifer nach Reineck
GKG	Großkastengreifer 50 x 50 x 60 cm ³
RMT	Rectangular Midwater Trawl mit 1 m ² und 8 m ²

A.I.1. Fahrt Nr. 56/3 - ANT II vom 3.1.81 bis 4.2.81 mit FS "METEOR"

Stations- nummer (AWI)	Breite (S)	Länge (W)	Wasser- tiefe (m)	Eindring- tiefe (m)	Gerät	Proben- gruppe
180	57°07,1'	38°42,7'	3300		RMT	-
189	60°12,0'	50°20,0'	490		KG	-
193	61°20,1'	52°04,1'	545		KG	BS
197	61°26,7'	52°00,7'	704		KG	BS
210	61°39,6'	51°53,7'	2400		KG	PB
224	62°14,2'	52°16,4'	2914		KAL	PB
225	62°14,3'	52°16,6'	2905		KG	PB
228	61°59,4'	52°52,1'	2270		KG	PB
240	61°28,2'	53°19,9'	638		KG	BS
263	61°13,2'	54°54,0'	95		KG	BS
278	62°16,5'	57°38,7'	1951		KAL	BS
279	61°16,7'	57°39,4'	1956		KG	BS
290	62°30,4'	57°07,2'	957		KG	BS

A.I.2 Fahrt Nr. ANT-I vom bis mit FS "POLARSTERN"

Stations- nummer (AWI)	Breite (S)	Länge (W)	Wasser- tiefe (m)	Eindring- tiefe (m)	Gerät	Proben- gruppe
1021-1	70°56'57,5"	13°39'21,0"	2225	9,12	SL	KN
1024-1	67°36'94,0"	33°33'98,0"	4610	3,00	SL	KN
1025-1	67° 1'98,0"	40°48'41,0"	4510	3,50	SL	KN

A.I.3. Fahrt Nr. ANT-II/3 vom 22.11.83 bis 27.12.83 mit FS "POLARSTERN"

Stations- nummer (AWI)	Breite (S)	Länge (W)	Wasser- tiefe (m)	Eindring- tiefe (m)	Gerät	Proben- gruppe
1138-4	62°16,5	57°38,6'	1947	12,25	KAL	BS
1141-2	63°31,8'	61°47,2'	1420	-	GKG	BS
1147-6	61°37,5'	54°51,7'	2240	2,46	KAL	BS
1148-1	61°13,7'	54°54,3'	64	0,40	GKG	BS
1149-1	60°35,8'	51°38,1'	3332	0,50	GKG	-
1167-5	63°57,5'	44°03,9'	4455	0,35	GKG	WS
1168-2	63°25,6'	44°34,9'	3879	0,05	GKG	WS
1169-1	63°24,9'	44°32,7'	3838	0,32	GKG	WS
1170-4	63°30,9'	44°30,3'	3799	0,31	GKG	WS
1171-1	63°28,3'	44°30,4'	3817	0,44	GKG	WS
1173-6	63°00,7'	45°00,5'	3491	0,41	GKG	WS
1174-2	63°32,5'	44°33,3'	3072	0,52	GKG	WS
1176-4	62°10,1'	45°53,8'	1481	0,12	GKG	S0
1177-3	61°56,5'	45°58,0'	469	0,48	GKG	S0

Stations- nummer (AWI)	Breite (S)	Länge (W)	Wasser- tiefe (m)	Eindring- tiefe (m)	Gerät	Proben- gruppe
1178-4	61°24,4'	46°58,9'	486	0,38	GKG	SO
1179-1	61°36,2'	48°07,7'	3079	0,50	GKG	PB
1180-4	62°03,0'	50°41,3'	3387	0,36	GKG	PB
1181-2	62°11,9'	54°26,2'	814	0,37	GKG	BS
1182-2	62°08,7'	54°45,0'	697	0,38	GKG	BS
1183-4	62°46,9'	55°25,5'	112	0,25	GKG	BS
1184-6	61°17,0'	57°20,5'	1821	0,70	GKG	BS
1186-3	62°20,8'	57°56,4'	1942	0,85	GKG	BS
1187-1	62°27,5'	57°36,1'	1576	0,60	GKG	BS
1190-1	60°55,2'	57°05,3'	3305	0,27	GKG	DS
1191-1	61°01,1'	58°29,5'	5190	—	GKG	DS

Raumtemperatur	Sedimentationszeiten für 20 cm Fallhöhe			
	2,µm	2-6,3µm	6,3-20µm	20-63µm
18° C	18h 13'	2h 2'	10' 57"	1' 6"
19° C	17h 45'	1h 59'	10' 41"	1' 4"
20° C	17h 19'	1h 56'	10' 25"	1' 3"

Tab. A2 : Sedimentationszeiten für das ATTERBERG-Verfahren
nach KÖSTER (19).

Probenstation	Ton (Gew.-%) < 2 µm	Silt (Gew.-%) 2 - 63 µm	Sand (Gew.-%) > 63 µm
180	15	77	8
189	12	68	20
193	5	66	29
197	21	72	7
210	4	50	46
224	45	43	12
225	35	49	16
228	14	56	30
240	8	62	30
263	5	67	28
278	42	56	2
290	33	56	11
1138-4	27	66	7
1141-2	17	52	31
1147-6	40	57	3
1148-1	7	58	35
1149-1	30	64	6
1167-5	58	39	3
1168-2	46	50	4
1169-1	54	44	2
1170-4	46	48	6
1171-1	48	48	4
1173-6	54	44	2
1174-2	35	63	2
1176-4	39	59	2
1177-3	24	73	3
1178-4	4	75	21
1179-1	46	51	3
1180-4	33	52	15
1181-2	19	60	21
1182-2	23	64	13
1183-4	18	65	17
1184-6	41	58	1
1186-3	13	57	30
1187-1	40	54	6
1190-1	18	68	14
1191-1	1	76	23
1021-1	48	41	11
1024-1	48	49	3
1025-1	55	42	3

Tabelle A3 : Korngrößenverteilung der Oberflächensedimente (bestimmt mit ATTERBERG-Verfahren).

Proben- tiefe	< 2 µm	2-6,3 µm	6,3-20 µm	20-63 µm	> 63 µm
<u>Kern 1021-1</u>					
2	48	15	15	11	11
48	56	15	15	7	7
110	23	13	16	23	25
150	49	12	15	14	10
210	43	10	13	14	20
250	40	16	12	16	14
302	57	14	14	9	6
362	31	7	13	20	29
410	45	10	15	18	12
450	50	12	15	15	8
500	37	11	12	13	27
550	43	11	13	14	19
610	47	11	21	16	5
650	41	8	17	19	15
700	33	11	10	18	28
750	56	12	18	10	4
810	45	10	13	12	20
854	57	11	14	7	11
908	52	12	16	15	5
<u>Kern 224</u>					
17	42	13	16	14	15
35	46	14	15	10	9
62	48	14	15	10	14
90	50	14	13	7	17
193	55	19	15	6	4
255	52	17	17	9	4
301	50	16	16	10	8
334	37	12	16	20	15
432	47	13	17	9	14
485	54	17	12	5	12
540	42	14	13	11	20
582	49	11	13	10	17
648	48	16	15	8	12
<u>Kern 278</u>					
66	45	22	19	11	6
121	48	25	22	4	1
183	46	25	20	6	3
275	37	25	25	12	1
465	30	30	28	10	3
523	45	26	19	9	1
624	43	22	17	13	5
700	30	31	23	13	4
775	45	22	18	12	4
875	49	29	20	1	-
982	48	24	26	1	1
1103	40	20	23	16	1

Tabelle A4 : Vertikale Korngrößenverteilung der Sedimentkerne 1021-1, 224 und 278

Probenstation	< 2, μm	2 - 6,3, μm	6,3 - 20, μm	20 - 63, μm	> 63, μm
180	764	365	380	337	300
189	503	491	370	289	478
193	-	469	436	391	376
197	715	449	440	372	365
210	517	491	370	254	359
224	727	542	427	275	202
225	649	503	347	255	224
228	561	518	387	285	372
240	349	400	410	291	300
263	463	505	483	340	298
278	504	386	343	346	378
290	415	346	313	254	235
1138-4	424	398	312	280	329
1141-2	439	452	369	334	220
1147-6	387	530	323	301	-
1148-1	440	507	387	314	244
1149-1	438	391	368	336	283
1167-5	801	533	368	241	-
1168-2	788	531	345	285	272
1169-1	769	467	344	312	-
1170-4	755	457	324	258	183
1171-1	797	489	346	250	-
1173-6	779	467	340	320	-
1174-2	632	424	329	290	-
1176-4	381	285	318	384	-
1177-3	297	313	331	301	-
1178-4	354	351	415	319	-
1179-1	652	390	338	276	-
1180-4	732	525	289	274	191
1181-2	447	373	338	265	222
1182-2	497	409	320	307	231
1183-4	507	454	408	294	252
1184-6	405	338	237	302	-
1186-3	506	419	299	322	350
1187-1	393	390	335	284	273
1190-1	550	468	407	368	360
1191-1	-	418	390	371	511
1024-1	913	661	430	332	-
1025-1	961	642	326	270	295
$\bar{x}$	573	450	360	305	300
s	176	81	49	39	83
n	37	39	39	39	27

Tab. A5 : Fluor-Gehalte der Korngrößenfraktionen

Probe	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Ca	Mg	Na	K	P	H ₂ O	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Ba
180*	71,20	70	10,16	5,01	0,7	3,49	1,95	2,70	1,98	1,6	3,31	149	81	7	7	20	2	8	60	178	29	236	800
193*	74,62	68	10,09	4,38	0,5	1,99	2,23	2,48	1,82	1,7	2,68	117	82	6	12	26	12	8	61	162	28	217	700
197*	70,62	68	11,40	4,14	0,5	2,78	2,45	2,31	1,98	1,7	4,07	89	116	6	9	29	14	8	61	200	25	144	700
224*	63,34	93	14,07	5,65	0,5	1,09	2,23	2,80	3,33	2,1	7,04	208	51	9	2	36	40	12	131	112	37	196	900
225*	65,80	69	11,97	5,04	0,8	1,26	1,87	2,71	2,61	1,9	4,95	175	104	8	15	51	25	12	112	146	36	234	900
263*	55,62	99	14,21	9,04	1,6	5,05	3,40	3,63	1,50	2,9	4,49	395	5	18	-	39	23	7	40	164	37	124	900
278*	57,63	99	12,71	6,98	0,7	2,54	3,33	3,70	1,88	2,7	10,92	248	117	18	-	80	50	9	56	209	35	152	1000
279*	57,70	98	12,65	7,11	0,7	2,62	3,22	3,75	2,01	0,3	10,66	311	74	15	-	62	14	8	61	192	34	142	900
290*	61,98	71	10,82	5,18	0,6	2,30	2,46	4,18	1,84	2,3	6,42	182	73	8	-	34	-	7	77	183	33	205	800
1138-4	63,58	84	13,74	7,78	1,1	4,14	4,08	4,12	1,82	0,8	2,80	224	5	124	-	27	26	8	41	282	35	281	-
1141-2	61,15	84	15,79	6,90	1,3	5,82	3,52	5,47	1,73	2,6	13,20	139	77	13	18	41	36	10	33	409	13	128	424
1147-6	63,82	88	13,90	7,54	1,4	3,20	4,64	5,42	2,22	2,6	11,00	208	26	25	19	26	30	8	48	219	8	60	168
1148-1	61,84	97	15,04	7,73	1,5	5,93	2,48	4,13	1,30	3,4	4,00	208	63	19	15	48	64	11	32	244	27	127	250
1149-1	65,15	66	10,16	6,21	2,1	5,16	1,99	5,47	2,34	0,6	12,80	91	68	8	18	16	24	9	53	205	13	105	350
1167-5	64,82	78	15,29	7,26	2,2	2,56	1,90	2,76	3,99	1,0	8,90	193	50	18	26	34	27	9	143	148	23	126	366
1168-2	67,60	81	15,09	6,66	4,1	1,51	2,48	2,33	3,49	0,6	3,18	167	52	78	34	43	54	25	131	172	47	344	-
1169-1	68,02	71	15,63	6,56	1,7	1,13	2,49	2,80	3,64	0,4	4,56	164	19	50	6	42	83	24	142	161	47	252	106
1171-1	68,83	75	15,06	6,30	3,1	1,43	2,45	2,25	3,60	0,4	2,51	154	19	46	12	51	71	20	130	166	50	298	-
1173-1	77,54	34	12,29	4,73	0,7	0,67	1,79	0,85	2,50	-	3,32	128	-	35	-	33	68	13	111	171	42	337	-
1174-2	70,55	78	13,03	5,25	0,7	2,10	1,94	3,04	2,84	2,3	2,89	145	52	35	35	35	44	12	100	187	39	288	294
1176-4	75,85	59	7,54	4,32	1,1	2,86	1,47	3,50	1,98	2,5	4,67	91	11	36	10	26	11	7	64	165	32	266	64
1177-3	79,62	49	6,86	3,21	0,8	2,15	2,24	3,83	1,47	1,9	11,20	85	34	7	27	39	18	11	46	119	13	127	265
1178-4	69,01	80	12,60	4,91	1,1	4,51	2,73	2,61	1,99	-	5,62	92	27	37	9	25	48	8	44	209	40	346	104
1179-1	69,02	74	13,73	6,55	0,6	1,69	2,41	2,89	2,93	-	3,19	186	12	62	9	41	54	13	107	176	39	258	-
1180-4	67,48	74	14,95	5,93	2,0	1,57	2,50	3,48	3,19	0,2	4,44	146	25	54	7	30	23	13	127	173	39	284	258
1181-2	70,91	69	12,82	4,82	0,6	1,98	1,95	3,24	2,10	-	2,81	113	29	35	21	35	27	11	82	204	38	438	265
1182-2	72,46	73	12,80	4,34	0,5	2,11	1,08	2,37	1,94	0,6	4,25	95	11	25	15	30	65	12	78	232	41	631	65
1183-4	64,69	99	15,19	7,49	1,0	2,64	3,92	3,40	2,21	3,8	8,80	228	48	106	15	26	19	8	49	260	37	227	42
1184-6	61,84	82	14,12	7,57	1,1	4,08	4,08	5,09	1,88	0,2	3,33	193	24	114	-	16	15	7	35	295	38	281	-
1186-3	59,45	79	14,77	7,73	1,0	5,54	4,68	5,10	1,77	0,6	4,54	187	54	89	28	23	22	10	80	237	43	259	-
1190-1	65-70	75	14,14	7,06	1,2	3,13	3,39	3,72	2,59	0,4	1,87	498	109	21	7	27	-	3	97	208	37	167	1200
1021-1	53,04	99	12,68	10,56	1,2	4,28	4,56	3,99	2,79	2,6	4,90	162	125	17	47	19	29	9	116	195	23	132	402
1024-1	62,20	78	12,15	7,83	1,4	4,92	2,15	3,98	3,89	0,6	8,10	192	89	21	42	26	29	9	122	170	23	156	333
1025-1	63,78	81	12,68	7,56	1,3	4,24	2,33	3,44	3,98	1,1	7,00												

Tab. A6 : RFA- und naßchemische Analysen der Haupt-, Neben- und Spurenelemente von 34 Gesamtproben der Meeresoberfläche. Haupt- und Nebenelemente wurden als Oxyde in % gemessen, Spurenelemente sind in ppm angegeben. In den mit * gekennzeichneten Proben sind die Werte für die Haupt- und Nebenelemente in % angegeben.

LEBENS LAUF

Dietmar Jerry Matthies

geboren am 26. Juli 1956 in München, Staatsangehörigkeit
Deutsch, ledig.

Vater Heinz Matthies, Ingenieur, geboren 1922, in Berlin
Mutter Gerda Matthies, geborene Jung, Angestellte, ge-
boren 1925 in Berlin.

Schule

Rotbuchen-Volksschule in München 1962-66

Asam-Gymnasium in München 1966-75, Abitur im Juni 1975

Universität

Studium der Geophysik an der Ludwig-Maximilians Universität
München, Beginn 1975 bis 1977

Studium der Geologie und Paläontologie an der Ludwig-
Maximilians Universität in München, Beginn 1977

Vordiplom (gut) im März 1979

Diplom (gut) im Dezember 1982, Thema: Teil I "Geologisch-
petrographische Kartierung des Gebietes Mte. Maggiore
(Toscana)", Teil II "Geochemische Untersuchungen an Proben
aus dem paläozoischen Basement unter dem Gesichtspunkt der
Zuordnung oder Differenzierung dieser Proben"

Diplomvater Prof. Dr. K. Weber-Diefenbach

Akademischer Grad Diplom-Geologe

Fachgebiet Lagerstättenkunde und Geochemie

Promotionsstudium an der Universität München, Beginn
Dezember 1982

Doktorvater Prof. Dr. G. Troll

